[illegible]

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



[illegible] BAND HEFT 1 OKTOBER 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

A. Stern und *F. Pruckner*, Die Lichtabsorption einiger Derivate des Bacteriochlorophylls. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 9. 39.)

Birger Adell, Über die elektrolytische Dissoziation von Dicarbonsäuren in Wasser und in wässerigen Alkalichloridlösungen. (Eingegangen am 29. 9. 39.)

Walter Hückel, Irmgard Schneider und *Willy Doll*, Über den Geltungsbereich der ARRHENIUSschen Beziehung bei Reaktionen in Lösungen. (Eingegangen am 26. 9. 39.)

Paul L. Günther, Heliumbildung an α-Strahlern. II. Die Bestimmung der Zerfallskonstanten von Uran und Radium. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 9. 39.)

R. Vogel, Schlußbemerkung zur Diskussion mit Herrn JÄNECKE. (Eingegangen am 30. 9. 39.)

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. **Bodenstein**, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. **Bonhoeffer**, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. **Joos**, Göttingen, Am Kreuz 13, bzw.
Herrn Prof. Dr. **K. L. Wolf**, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Die elektrolytischen Vorgänge an der Anode als Wirkungen des Hydroxyls.

Von

Alfons Klemenc.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 7. 39.)

Es wird die anodische Oxydation durchgehend als Wirkung des primär entladenen Hydroxyls beschrieben, dessen freie Diffusion angenommen wird. Die Platinanode wird als Oxydelektrode betrachtet, womit sich eine Reihe von anodischen Vorgängen eindeutig darstellen lassen. Es wird behandelt:

Zufolge der Beschäftigung mit dem Gebiete der Glimmlichtelektrolyse war es notwendig geworden, die hier beobachteten Vorgänge mit denen bei der gewöhnlichen Elektrolyse zu vergleichen. Ganz besonders sind es die irreversiblen elektrochemischen Oxydationen, welche eine Beachtung auf sich lenken. Elektrolytisch entwickelter atomarer Sauerstoff ist allgemein betrachtet kein besonders wirksames Oxydationsmittel. Weder Schwefelsäure noch Chlorsäure oder Chlorate werden durch atomaren Sauerstoff in der Lösung oxydiert. Es hat sich bei der G.E. mit großer Klarheit gezeigt, daß die hier beobachteten Oxydationen der Schwefelsäure auf das Hydr-

oxyl zurückgeführt werden müssen. Obgleich sich diese Erkenntnis nur aus der Untersuchung des einen genannten Elektrolyten ergeben hat, so ist es doch sicher, daß auch in vielen anderen Fällen, so vor allem bei der gewöhnlichen Elektrolyse, das Hydroxyl bei den Oxydationen eine hervortretende Rolle einnehmen wird. Der Grund, warum das Gebiet der G.E. besonders die Erkenntnis der elementaren anodischen Oxydation fördert, liegt darin, daß bei der G.E. keine feste Elektrode vorhanden ist, während bei der gewöhnlichen Elektrolyse die Metallelektrode notwendig ist. Diese aber greift in einer so entscheidenden Weise in den Oxydationsmechanismus ein, daß sich die Vorgänge sehr stark gegenseitig beeinflussen und es deshalb schwieriger wird, ein abschließendes Bild der Vorgänge zu gewinnen.

Es ist dem Lösungsmittel Wasser, der Eigenschaft ihrer Molekel zu dissoziieren $H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$, eine besondere Rolle bei der Elektrolyse zuzuschreiben, die es von anderen Lösungsmitteln unterscheidet. Bei mäßiger Konzentration eines Stoffes treffen pro Zeiteinheit auf eine Elektrodenfläche Wassermolekeln auf, deren Zahl um ein Vielfaches größer ist, als die des gelösten Stoffes. Die Einstellung des Gleichgewichtes $K = [H^+][OH^-]$ erfolgt unendlich rasch. Aus diesem Grunde kommt den in der Lösung vorhandenen Hydroxylionen für die Entladung und deshalb für die momentane Hydroxylkonzentration in nicht extrem hoch konzentrierten Systemen keine entscheidende Bedeutung zu. Wohl aber kann natürlich das Lösungsmittel selbst die Reaktion des Hydroxyls mit dem oxydierbaren Stoff in der Lösung weitgehend beeinflussen (siehe S. 15).

Über die anodischen Oxydationen der gewöhnlichen Elektrolyse ist heute bereits ein zahlreiches und vielseitiges Material vorliegend, welches in vollendeter Darstellung in dem Buche: Fritz Foerster, „Die Elektrochemie wässeriger Lösungen“[1]) seinen Niederschlag findet. Die hier vorhandene Darstellung kann nach der tiefgründigen Sachkenntnis Foersters nicht überboten werden. Wenn ich in den folgenden Zeilen auf das Erscheinungsgebiet der anodischen Oxydation zurückkomme, so geschieht dies nur deshalb, um zu zeigen, daß der besonderen Existenz freier Hydroxyle an der Anode mehr Beachtung geschenkt werden könnte, womit das Gebiet eine einheitlichere Basis zur Erklärung des Oxydationsmechanismus gewinnt. Es soll dies zugleich auch ein Versuch sein zu zeigen, daß die irreversiblen

[1]) Fritz Foerster, Die Elektrochemie wässeriger Lösungen, III. Aufl. J. A. Barth, Leipzig 1922.

elektrochemischen Vorgänge eine einheitlichere Darstellung erfahren können, als dies bisher der Fall ist.

Man schreibt bei elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden die hier ablaufenden Vorgänge meist so, daß man den Reaktionspartner elektrische Ladung zuschreibt. Diese Schreibweise, so verständig sie sein mag, ist jedoch nicht notwendig, und vielleicht in vielen Fällen auch gar nicht richtig. Man faßte vielfach die anodische Oxydation und elektrochemische Vorgänge allgemein mehr „elektrisch" als chemisch auf. Beide Gesichtspunkte müssen jedoch berücksichtigt und gegeneinander abgewogen werden. Über das unmittelbare Geschehen an der Elektrode wissen wir noch sehr wenig und man macht die Sache nicht komplizierter, wenn man die Entladung der maßgebenden Ionen an den Elektroden als den primären Vorgang ansieht[1]), und so mit den elektrisch neutralen Molekeln, denen man eine gewisse Lebensdauer zusprechen muß, weitere Reaktionsfolgen erklärt. So kann man es leichter verstehen, daß z. B. das entladene HSO_4-Ion nach zwei Richtungen reagieren kann:

$$\left.\begin{aligned} 2HSO_4 &\rightleftarrows H_2S_2O_8 \\ HSO_4 + OH &= H_2SO_5. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Für das freie Hydroxyl haben wir zwei mögliche Reaktionswege:

$$\left.\begin{aligned} 2OH &\rightleftarrows H_2O_2 \\ OH + OH &= H_2O + {}^1/_2O_2 \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

usw.

Elektrochemische Reaktionen können durchaus zwischen neutralen Molekelarten verlaufen, dies lehrt z. B. die Reduktion und Oxydation organischer nicht ionisierbarer Stoffe.

Wir wollen deshalb in den folgenden Ausführungen die Oxydation an der Anode als eine Reaktion des primär entladenen Hydroxyls auffassen. Die Elektrolyse ist dann für uns in dieser Hinsicht nichts anderes als eine Vorrichtung, mit deren Hilfe wir an der Anode Hydroxyle herstellen können, um sie mit anderen Stoffen zur Reaktion zu bringen.

Die Halogene sind bei der Reaktion mit Wasser ebenfalls befähigt, Hydroxyl zu liefern, z. B.

$$\left.\begin{aligned} F_2 + 2H_2O &\rightarrow 2HF + 2OH \\ J + H_2O &\rightarrow HJ + OH, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

wobei natürlich das Fluor besonders wirksam ist, da es jedenfalls

[1]) Diese Ansicht steht nicht im Widerspruch zum Entladungsmechanismus, wie er von T. Erdey-Grúz und M. Volmer, loc. cit., entwickelt wird.

am raschesten reagiert. Es geht auch das Hydroxyl mit Fluor keine Bindung ein, währenddem es mit den anderen Halogenen zu $OH-Cl$, $OH-Br$ usw. zusammentritt. Aus diesem Grunde fällt den Elementen der VII. $H_{\bullet}$-Gruppe bei der anodischen Oxydationsreaktion eine besondere Rolle zu, die bisher eigentlich unverständlich geblieben ist (siehe unten S. 8). Auch der Umstand, daß nach dem GRIMMschen Hydridverschiebungssatz Halogenatom und Hydroxyl weitgehend gleiche äußere Elektronenanordnungen besitzen, verstärkt den betonten Zusammenhang. Ihre Wirksamkeit jedoch kann erst dann beobachtet werden, wenn gleichzeitig bereits Sauerstoffentwicklung vor sich geht oder diese sekundäre Reaktionen hervorruft.

Die Gründe, welche uns zwingen, auf das reaktionsfähige Radikal OH zurückzugreifen, sind verschiedenartig und sind aus den angeführten Beispielen zu ersehen.

Mit der anodischen Oxydation ist die Überspannung (die Polarisation der Sauerstoffelektrode) eng verknüpft. Dieses nicht leicht zu übersehende Verhalten der Sauerstoffelektrode wird hier versuchsweise in eine knappere formale Ausdrucksform gebracht. Die Überspannung ist nicht an die Anwesenheit von elementarem Sauerstoff allein gebunden. Von Einfluß auf die Überspannung und damit auf die Oxydationsgeschwindigkeit ist die stationäre Höhe der sich ausbildenden OH-Konzentration an der Anode. Die hervortretende Überspannung ist keine besondere, nur mit der Sauerstoffelektrode zusammenhängende Erscheinung. Wie die eine Betrachtung der Elektrolyse nach quantenmechanischen Gesichtspunkten zeigt, ist sie eine notwendige Bedingung für die Aufrechterhaltung eines Stromes überhaupt.

Die Einheitlichkeit in der Darstellung anodischer Oxydation wird am Beispiel Perschwefelsäure, Äthan und Hydroperoxyd deutlich. Erstere zwei Produkte entstehen durch Polymerisation von Produkten, welche durch Einwirkung des Hydroxyls auf neutrale Bestandteile entstanden sein können, Hydroperoxyd selbst ist das Polymerisationsprodukt des Hydroxyls. Atomarer Sauerstoff kann nicht oxydieren (siehe S. 27):

$$\left.\begin{aligned} H_2SO_4 + OH &\rightarrow H_2O + HSO_4 \\ 2HSO_4 &\rightleftarrows H_2S_2O_8 \\ 2CH_3 &\rightleftarrows C_2H_6 \\ 2OH &\rightleftarrows H_2O_2. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Am Schluß dieser Abhandlung wird gezeigt, daß bereits in den in der Literatur vorhandenen Beispielen über die Reaktion der Perschwefelsäure und des Hydroperoxyds in wässeriger Lösung unzweifelhaft Anzeichen vorhanden sind, die auf ein monomeres Verhalten der beiden Stoffe hinweisen. Dies wäre als besonderer Beweis für ihre Bildung über die neutralen Bestandteile nicht abzulehnen. Hydroperoxyd als Anodenprodukt ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Doch bestehen kaum ernste Zweifel an der Bildung und folgendem raschen (durch die Metallelektrode bedingten) Zerfall[1]). Äthan spaltet sich allerdings merkbar erst bei höherer Temperatur.

Ein klarer Einblick in die primären Elektrodenvorgänge läßt sich dann gewinnen, wenn die physikalischen Bedingungen des Versuches genau angegeben und zu übersehen sind. Dies ist leider in einer sehr großen Zahl der elektrochemischen Untersuchungen unserer Literatur, weil sie die präparative Seite derselben betonten, nicht der Fall. Es ist deshalb schwer, aus dem vorliegenden Material Beobachtungen herauszulösen, welche deutlich die notwendigen Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen.

Nichtsdestoweniger sollen die folgenden Ausführungen zeigen, wie komplex und doch verständlich die Oxydationsvorgänge an der Anode sind. Es soll auf notwendige Gesetzmäßigkeiten hingewiesen werden, welche für ihre Klärung von Vorteil sind. Auf ihre Anwendung in den vielen einzelnen Fällen kann im Rahmen dieser Ausführung nicht eingegangen werden. Es sind nur einige Beispiele hervorgehoben.

1. Das Potential der Sauerstoffelektrode, Knallgaskette.

In dem zu behandelnden System bildet die elektromotorische Wirksamkeit des Sauerstoffes und Wasserstoffes den Ausgangspunkt. In diesem ist die des Sauerstoffes für die weitere Betrachtung am wichtigsten.

Drückt man die elektromotorische Wirksamkeit des Sauerstoffes durch die Gleichung aus

$$4OH^- \rightleftarrows 2H_2O + O_2, \tag{5}$$

so können wir diesen Vorgang in zwei Teile zerlegen. Im ersten Teilvorgang wird Hydroperoxyd gebildet, im zweiten wird es verbraucht.

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad 2OH^- \rightleftarrows H_2O_2 \\ &\text{b)} \quad H_2O_2 + 2OH^- \rightleftarrows 2H_2O + O_2. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

[1]) Siehe G. Heinrich und A. Klemenc, Z. physik. Chem. **184** (1939) 347.

Das Potential für die Sauerstoffelektrode lautet dann in die einfachste Form gebracht:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{c^2_{H_2O} p_{O_2}}{c^4_{OH^-}}. \tag{7}$$

Nach diesem kann demnach die elektromotorische Wirksamkeit des Sauerstoffes über Hydroperoxyd gehen. Es wird die maximale Arbeitsleistung des Vorganges dadurch nicht geändert, die Elektrode arbeitet streng reversibel. Bedingung dafür ist natürlich, daß sich der Umsatz nach a) und b) unendlich rasch einstellt.

In Wirklichkeit stellt sich jedoch die Sauerstoffelektrode nicht zu einem konstanten Potential ein. Man muß, um das Sauerstoffpotential genau zu bekommen, indirekte Wege einschlagen. Hydroperoxyd zeigt zwar ein bestimmtes Reduktionspotential, es erniedrigt das Potential der Sauerstoffelektrode, aber es ist für eine exakte Berechnung nicht verwendbar[1]). Für die weiteren Betrachtungen war es von Vorteil, die Sauerstoffelektrode mit der Wasserstoffelektrode zu verbinden, d. h. die Reaktion $H_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows H_2O$ in Betracht zu ziehen. Die freie Energie dieses Vorganges ist sehr genau bekannt. Alle Unstimmigkeiten, die sich bei der Messung der Knallgaskette ergeben, sind auf sekundäre Reaktion zurückzuführen, sie werden auf diese Weise erkannt. Es läßt sich sehr leicht zeigen, daß das Potential der Knallgaskette, wenn die Sauerstoff- und Wasserstoffelektrode in den gleichen Elektrolyten tauchen und der Druck des Sauerstoffes und Wasserstoffes an den Elektroden gleich groß (etwa 1 Atm.) ist, von der Natur des Elektrolyten unabhängig sein muß. Nach der freien Energie der Wasserbildung aus den Elementen berechnet sich das Potential der Knallgaskette zu 1·237 Volt (18° C). In der Praxis jedoch wird dieser Wert nur vorübergehend erreicht. Meist liegt er etwa 0·1 Volt tiefer. Die Ursache liegt größtenteils bei der Sauerstoffelektrode.

2. Sauerstoffentwicklung an der Anode, Überspannung.

Die Elektrolyse des Wassers entspricht dem Vorgang

$$H_2O \rightarrow {}^1/_2O_2 + H_2$$

und sollte ebenfalls bei 1·23 Volt stattfinden. Experimentell findet man, daß die Zersetzung nicht bei diesem reversiblen Potential stattfindet, sondern bei einer Spannung von 1·5 Volt und höher. Dies ist der bekannte Zersetzungswert (Zersetzungsspannung) des Wassers.

[1]) G. N. Lewis und M. Randall, J. Amer. chem. Soc. **36** (1914) 1969.

Da sich also Sauerstoff bei einem viel höheren Potential entwickelt als zu erwarten ist und dies nicht auf die Wasserstoffelek rode zurückgeführt werden kann, sagt man, das Entweichen des Sauerstoffes erfolgt bei einer Überspannung. Was ist die Ursache zu diesem hohen Potential? Den Weg zur Entwicklung des Sauerstoffes kann man mit folgenden Gleichungen anzeigen:

$$\begin{array}{ccc} 2OH^- & \rightleftarrows & 2OH + 2F \\ & & \downarrow \uparrow \\ & & H_2O_2 \rightleftarrows {}^1/_2 O_2 + H_2O. \end{array}$$

Dieser Weg geht, so wie oben, über lauter reversible Vorgänge. Da jedoch der Zersetzungswert des Wassers nicht bei dem reversiblen Potential liegt, müssen auf diesem Wege irreversible Vorgänge sich einschieben, welche die Überspannung — die Polarisation der Sauerstoffelektrode — hervorbringen. Wir wissen, daß es zwei Umstände sind, welche zu diesem Verhalten führen. Der eine ist rein physikalisch zu verstehen. Die Entwicklung des in Freiheit gesetzten Sauerstoffes an der Elektrode erfährt eine erhebliche Verzögerung. Es können pro Zeiteinheit nicht dieselben Sauerstoffmengen in Bläschenform entweichen, die pro Zeiteinheit vom Strom auf der Anode ausgeschieden werden. Es bildet sich ein quasistationärer Zustand aus, der in den Einzelheiten noch untersucht werden wird.

Die Folge ist, daß sich an der Elektrode eine Sauerstoffkonzentration ausbildet, welche nicht der oben geforderten Bedingung entspricht. Das Potential aber hängt von p_{O_2} ab. Dieses Verhalten ist auch natürlich bei jedem elektrochemisch wirksamen Gase möglich und auch beim Wasserstoff qualitativ gleich gefunden worden[1]). Der zweite Umstand, viel ausschlaggebender als der erste, ist nur durch die besondere Eigenschaft des Sauerstoffes, mit dem Elektrodenmetall Platin unter anderen Metallen zu reagieren, bedingt und erweist sich in seinen Einzelheiten sehr verwickelt. Es erhält dadurch die Polarisation der Sauerstoffelektrode einen besonderen zusätzlichen Vorgang, der z. B. in der Polarisation des Wasserstoffes nicht so bedeutend hervortritt.

---

[1]) Eine auf dieser Vorstellung ruhende Darstellung der Polarisation hat für sehr kleine Stromstärken F. B. Bowden, Proc. Roy. Soc. London **125** (1929) 446; **126** (1929) 107, durchgeführt, welche zu der experimentellen, von J. Tafel, Z. physik. Chem. **50** (1905) 641 abgeleiteteten linearen Beziehung $d \log I/dV$ führt. Weitere Ausführungen erbringen M. Volmer und H. Wick, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 429. T. Erdey-Grúz und M. Volmer, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203.

3. Das Hydroxyl und seine Ähnlichkeit mit dem Halogenatom.

Der primäre Anodenvorgang bei der Elektrolyse von Wasser ist die Entladung des Hydroxylions. Es bildet sich auf diese Weise freies Hydroxyl, über das wir einiges sagen können.

Nach dem GRIMM-Hydridverschiebungssatz[1]) werden das Hydroxyl OH und das Fluoratom F weitgehend ähnlich sein. Und zwar in allen Eigenschaften, welche nicht durch die Asymmetrie bedingt sind, die beim Hydroxyl infolge Einbau des Wasserstoffkernes vorhanden sein muß. Es beträgt die Reaktionswärme (die Elektronenaffinität) $F + e = F^- + 95$ kcal und von gleicher Größe wird die für das Hydroxyl sein. Es wird auch ganz entsprechend eine Ähnlichkeit zwischen den Ionen OH^- und F^- bestehen. Tatsächlich können sich in einem Kristall (im Topas) beide Ionen im Gitter vertreten, was auf gleichen Ionenradius (1·33 bis 1·36 Å) schließen läßt. Die Wärme, welche bei der Lösung des gasförmigen F-Ions in Wasser frei wird, die Hydratationswärme, beträgt +121 kcal. Da diese vom Ionenradius abhängt, wird die Hydratationswärme des OH^--Ions schätzungsweise 100 kcal betragen, demnach etwas höher als für das Chlorion (89 kcal) sein. Zwischen den beiden Ionen OH^- und F^- besteht jedoch in der Ionenleitfähigkeit ein großer Unterschied, sie beträgt 175 bzw. 46·8 (18° C). Die Ursache der großen Beweglichkeit des Hydroxydions liegt nach E. HÜCKEL[2]) darin, daß die Leitung des elektrischen Stromes nicht durch OH^- (und H^+-Ionen) stattfindet, sondern daß ein Austausch von Protonen zwischen OH^--Ionen und H_2O-Molekeln vor sich geht. Das Bild zu dem Vorgang wird etwa so aussehen:

Pol			Pol
+	$H_2O + {}^-(OH)$ ${}^-(OH) + H_2O$ Proton →	$H_2O + {}^-(OH)$ ${}^-(OH) + H_2O$ Proton →	−

← OH^--Ion

Proton und Elektron wandern in entgegengesetzter Richtung, ein Vorgang, der durch das angelegte Feld zwischen den beiden Elektroden in der Stromrichtung begünstigt wird. Außerdem ist eine von diesem Vorgang unabhängige direkte Wanderung des OH^--Ions anzunehmen.

---

[1]) Siehe H. G. GRIMM und H. WOLF, Handbuch d. Physik. II. Aufl. Bd. 24/2, 1933. In diesem Zusammenhang ist die Feststellung von OH-Banden im Nachthimmel von G. DÉJARDIN und R. BERNARD, C. R. Acad. Sci. Paris **206** (1938) 1747 sehr interessant. [2]) E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **34** (1928) 546.

Das Hydroxylion ist in Wasser gelöst nicht frei, sondern an eine Molekel Wasser gebunden. Die Wärmetönung des dazu führenden Vorganges ist die oben bereits angegebene Hydratationsenergie. Die Symmetrieeigenschaften zwischen H_2O und OH in $(H_2O \cdot OH)^-$ werden so sein, daß sich die Kräfte zwischen den beiden in allen Entfernungen abstoßen. Erfolgt ein Entladung von $(H_2O \cdot OH)^-$, so werden die genannten zwei Bestandteile durch die Abstoßung sich trennen; man erhält das unhydratisierte Hydroxyl.

Die große Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls, die ja nach der Vorstellung von E. Hückel nur einer Massenwanderung von verschwindend kleiner Ausdehnung entspricht, wird es bewirken, daß bei der Elektrolyse nicht zu konzentrierter wässeriger Lösungen (ganz besonders in Halogenionen freien Lösungen) an der Anode vorwiegend Hydroxylionen entladen werden dürften.

Die Ähnlichkeit im Elektronenaufbau des Fluoratoms und Hydroxyls entspricht dann weitgehend dem chemischen Verhalten beider. Das Hydroxyl dimerisiert sich zu Hydroperoxyd (entspricht $2F \rightarrow F_2$), es zeigt so wie atomares Fluor eine große chemische Reaktionsfähigkeit gegen freien und gebundenen Wasserstoff. Beide, Fluoratom und Hydroxyl, können direkt in atomare Gruppen eintreten usw. Hydroperoxyd wieder verhält sich ähnlich wie molekulares Fluor[1]). Es reagiert nach der Gleichung $H_2O_2 \rightleftarrows 2OH$ auch monomer, wie in dieser Abhandlung noch besonders hingewiesen wird (siehe S. 33). Es kann aber davon unabhängig der Vorgang $OH + OH = H_2O + {}^1/_2 O_2$ vor sich gehen. Dieser auf zwei Wegen sich vollziehende Vorgang zur Oxydation des Hydroperoxydes kennzeichnet das Eigenartige dieser Verbindung.

4. Die Platinelektrode als Oxydelektrode. Verknüpfung mit dem reversiblen Sauerstoffpotential.

Um die irreversible Sauerstoffelektrode und die dabei auftretenden ziemlich verwickelten Erscheinungen etwas übersichtlich zu verstehen, wollen wir die nachfolgende formale Betrachtung anstellen.

Die Bildung von Platinoxyden sei durch die Gleichung gegeben:

$$(6n-2)O_{2\text{gel}} + 3Pt \rightleftarrows PtO_{2n} + 2PtO_{2n-1}. \quad (8)$$

Die Wechselwirkung der Platinoxyde mit der Lösung:

$$PtO_{2n} + H_2O \rightleftarrows PtO_{2n-1} + 2OH \quad (9)$$

---

[1]) F. Fichter und K. Humpert, loc. cit., finden die Reaktion z. B. $2KHSO_4 + F_2 = K_2S_2O_8 + 2HF$, siehe S. 28.

und der elektromotorische Vorgang:

$$2F + 2OH \rightleftarrows 2OH^-. \tag{10}$$

In der Gleichung (8) ist die experimentelle Erfahrung ausgedrückt, daß durch Sauerstoff zuerst hochwertige Metalloxyde (Primäroxyde) entstehen und diese dann unter teilweiser Abgabe von Sauerstoff ein System von Oxyden wechselnder Zusammensetzung bilden, das als Ganzes Sauerstoff zu entwickeln vermag[1]). Man hat demnach mit diesen Oxyden so zu rechnen, als wären sie Lösungen in der Oberfläche des blanken Platins, denen eine bestimmte Konzentration zuzuschreiben ist. In der Gleichung (9) ist die Erkenntnis ausgedrückt, daß die Sauerstoffentwicklung zur Voraussetzung den Zusammentritt zweier Hydroxyle hat, welche mit dem Platinoxyd in Wechselwirkung treten. Eine anodisch polarisierte Platinelektrode entlädt sich viel rascher, wenn Spuren von Hydroperoxyd dazugegeben werden, wobei noch in Verbindung mit Gleichung (8) abzusehen ist, daß PtO_{2n} das eigentliche Sauerstoff abgebende Oxyd ist. Platinoxyde mit Wasser zusammengebracht machen aus Kaliumjodid Jod frei (H_2O_2-Reaktion).

Berücksichtigt man die Gleichgewichte

$$K_1 = \frac{(PtO_{2n-1})[OH]^2}{(PtO_{2n})}, \tag{11}$$

$$K_2 = \frac{(PtO_{2n})(PtO_{2n-1})^2}{K_3 p_{O_2}^{6n-2}}, \tag{12}$$

so kann man die Gleichung für den elektromotorischen Vorgang

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[OH]^2}{[OH^-]^2} \tag{13}$$

umformen und erhält

$$E_{Ptoxy} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{K_1^2 (PtO_{2n})^3}{K_2 K_3 p_{O_2}^{6n-1}} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{[OH^-]^4}. \tag{14}$$

In diesem formalen Ausdruck erscheint das Potential der Platinoxydelektrode mit dem reversiblen Sauerstoffpotential verknüpft. Wir schreiben abgekürzt:

$$E_{Ptoxy} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{(PtO_{2n})^3}{K' p_{O_2}^{6n-1}} = E_{O_2 \rightarrow OH^-}. \tag{15}$$

---

[1]) F. Foerster, Z. Elektrochem. **23** (1917) 414. L. Wöhler und W. Frey, Z. Elektrochem. **15** (1909) 129. Polarisiert man blankes Platin in saurer oder alkalischer Lösung mit niedriger Stromstärke, so bildet sich vor der Ausbildung einer Überspannung an der Metallfläche eine Sauerstoffschichte. J. A. V. Butler und G. Drever, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 427. G. Grube und B. Dulk, loc. cit., finden, daß bei der elektromotorischen Betätigung des Sauerstoffes oberhalb 1·23 Volt zwei verschiedene Oxyde des Platins entstehen.

Man sieht nun übersichtlich mit abnehmender (zunehmender) Konzentration an PtO_{2n} muß E_{Ptoxy} abnehmen (zunehmen), wird dann schließlich

$$(PtO_{2n})^3 = K' p_{O_2}^{6n-1},$$

so erreicht das Potential der Platinoxydelektrode das der reversiblen Sauerstoffelektrode. Dies kann nur vorübergehend, man könnte sagen zufällig, erreicht werden, wie man sofort sieht.

5. Sauerstoffentwicklung unterhalb 1'23 Volt.

Das Absinken der Platinoxydkonzentration, die Entladung, kann auch hervorgerufen werden, wenn man bei der Elektrolyse mit Gleichstrom auch Wechselstrom an die Anode legt. Dieser letzte bewirkt in einer Phase die Bildung von Wasserstoff, welcher die Platinoxyde reduziert. So kann man nach G. Grube und B. Dulk[1]) leicht ein reversibles Sauerstoffpotential am Platin erhalten.

Aus der Gleichung (15) folgt übrigens, daß im Falle der sich entladenden Elektrode, die das reversible Sauerstoffpotential erreicht, diese noch immer eine Platinoxydkonzentration an der Oberfläche enthält, die auch noch bei weiterem Absinken unter den Wert 1'26 Volt nicht verschwindet. Natürlich können dann andere Platinoxyde die Vorherrschaft gewinnen. Solche, mit einem Potential um +1 Volt sich einstellende Platinoxydelektroden sind bekannt[2]). Es scheint mir dies wichtig im Hinblick auf die Möglichkeit, Sauerstoff unterhalb 1'26 Volt an der Anode bei Gegenwart von Wechselstrom zu entwickeln. Die Sauerstoffentwicklung läuft in diesem Fall über Hydroperoxyd. Der geringe Sauerstoffdruck [Gleichung (8)] wird ständig durch Wasserstoff entfernt. Es bildet sich Hydroperoxyd, das an den Platinoxyden sekundär zu Wasser und Sauerstoff zerfällt [L. Wöhler (1901)[3])].

Reduziert Wasserstoff die vorhandenen Platinoxyde, so wäre es möglich, daß bei anodischer Oxydation von organischen Stoffen, z. B. Hydrochinon, dieses auch mit den Oxyden reagiert (siehe S. 20).

6. Die Platinoxydelektroden bei Entwicklung des Sauerstoffes und bei seiner elektromotorischen Wirksamkeit.

Die Konzentration des PtO_{2n} ist nicht gleich, ob die Elektrode arbeitet (Sauerstoff elektromotorisch an ihr wirksam ist), also für den

---

[1]) G. Grube und B. Dulk, loc. cit. [2]) R. Lorenz, Z. Elektrochem. 15 (1909) 661. [3]) In diesem Beispiel erkennt man klar, daß eine kontinuierliche Sauerstoffentwicklung an der Anode über Hydroperoxyd laufen kann.

Vorgang $O_2 \rightarrow OH^-$, oder ob Sauerstoff an der Elektrode entwickelt wird, Vorgang $OH^- \rightarrow O_2$. Im ersten Fall beträgt, wegen

$$\left.\begin{aligned} +\frac{d(PtO_{2n})}{dt} &= k_2 p_{O_2}^{6n-2} \\ -\frac{d(PtO_{2n})}{dt} &= k_1 (PtO_{2n}) \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

die stationäre Konzentration,

$$(PtO_{2n}) = \frac{k_2 p_{O_2}^{6n-2}}{k_1}, \quad (17)$$

während bei der Sauerstoffentwicklung die stationäre Konzentration

$$(PtO_{2n}) = \frac{k_1' [OH]^2}{k_2' (PtO_{2n-1})} \quad (18)$$

beträgt. Dieser Unterschied drückt die experimentelle Tatsache aus, daß eine anodisch vorpolarisierte Elektrode ein anderes Potential zeigt, als eine nicht polarisierte, und zwar liegt ersteres stets höher, bei etwa 1·7 Volt. Man sieht auch, daß die Konzentration an PtO_{2n} um so höher sein wird, je größer man die Konzentration von Hydroxyl wählt, d. h. mit je größerer Stromdichte man die Sauerstoffentwicklung betreibt. Es wird sich demnach das Potential der Platinoxydelektrode von dem reversiblen Sauerstoffpotential nach positiven Werten (1·25 bis 1·7 Volt und darüber) erhöhen (Potentiale stets gegen eine in gleiche Elektrolytlösung tauchende H_2-Elektrode). Wir haben die bekannte Überspannung des Sauerstoffes. Erfahrungsgemäß muß mit steigender Temperatur PtO_{2n}/K' abnehmen [Gleichung (15)].

7. Die Überspannung quantenmechanisch erkannt.

(Nach R. W. Gurney[1]).)

Der Ausgang zur Behandlung der Elektrolyse bildet die auf Grund der Quantenmechanik vorliegende Erkenntnis, daß stets für das Elektron eine endliche Wahrscheinlichkeit besteht, einen spontanen Übergang zwischen zwei Zuständen gleicher Energie auszuführen. Es interessiert die Anwendung dieses Prinzipes auf die irreversible elektrolytische Zersetzung des Wassers, welche uns zum Begriffe der Überspannung führt.

Elektrode. Im Metall der Elektrode sind freie Elektronen vorhanden, in erster Annäherung kann man ihre Energie durch das Ionisationspotential Φ gegeben ansehen. In Wirklichkeit sind die Valenzelektronen des Metalls nach der Fermi-Dirac-Statistik entsprechend ihren Energien verteilt, so daß Φ bezüglich dieser Energie die Arbeit sein wird, die notwendig ist, sie aus dem höchstbesetzten Niveau zu entfernen.

[1]) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **134** (1931) 137.

Ionenlösung. Ist J_- das Ionisationspotential des unhydratisierten Ions, z. B. $J_- + OH^- = OH + e$ und W_- die Hydratationsenergie

$$OH^- + H_2O = (H_2O \cdot OH)^- + W_-,$$

so ergibt sich: $$J_- + W_- + H_3O_2^- = H_2O + OH + e.$$

Man setzt dann: $$E_- = J_- + W_- \qquad (E_+ = J_+ - W_+)$$

und bezeichnet E_-, E_+ als das Neutralisationspotential des negativen bzw. positiven Ions.

Der Vorgang an der Anode vollzieht sich nun in folgender Weise:

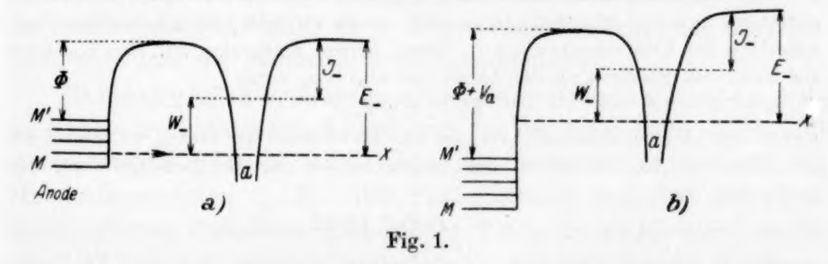


Fig. 1.

M' M sind die besetzten Elektronenniveaus x in Metall, Φ das Ionisationspotential des Metalls und das Coulombsche Feld des Elektrons des Metalls im hervorgehobenen Niveau. Das Coulombsche Feld ist für das der Elektrode benachbarte nicht besetzte Niveau des Ions gezeichnet. Zwischen dem Elektronenniveau in Ion und dem Metall ist die Stelle a nach der klassischen Mechanik verboten, so daß hier ein Austausch von Elektronen dieser Energie nicht stattfinden könnte. Quantenmechanisch betrachtet besteht jedoch ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen im Metall die Potentialschwelle überwinden und in ein nicht besetztes Niveau gleicher Energie, in das positive Ion, eintreten. In der gezeichneten Anordnung a) kann das Elektron vom negativen Ion nicht in das Metall übertreten, da das entsprechende Niveau im Metall bereits besetzt ist.

Auf Grund dieses Bildes erkennt man sofort die Bedeutung des Elektrodenpotentials V_k, V_a. Dieses hat die Aufgabe, Φ entsprechend zu vergrößern oder zu verkleinern, um den Elektronen Übertritt zu ermöglichen. Nach dem Bilde b), sieht man, daß im Falle $\Phi + V_a$ tiefer zu liegen kommt als das Elektronenniveau x, nun ein Elektronenübertritt vom negativen Ion zum Metall in ein über M' liegendes möglich wird. Damit also ein Austausch an der Anode und Kathode stattfindet, muß beziehungsweise sein,

$$E_- < \Phi + V_a, \qquad E_+ > \Phi - V_k.$$

Es ist wichtig zu bemerken, daß immer $E_+ < E_-$ sein wird. Das Elektron hat im negativen Ion das tiefste Niveau einzunehmen. Dieses muß tiefer liegen als die unbesetzten Elektronenniveaus im positiven Ion. Es würde sonst eine spontane Neutralisation einsetzen. Dies ist auch deshalb die Ursache zum Bestehen der elektrolytischen Dissoziation. Es ist also die Neutralisationsenergie eines negativen Ions größer als die des gleichzeitig in Lösung befindlichen positiven.

Die genannten Größen E_+, E_- sind bestimmten Ionen zugesprochen, in Wirklichkeit aber wird sich eine Bande von Neutralisationsenergien in der Lösung finden,

die mit E_n^+, E_n^- bezeichnet werden. Ebenso wird sich auch die Hydratationsenergie W ändern. Das Ion, welches im tiefsten Schwingungs-Rotationsniveau sich befindet, hat die Hydratationsenergie W_0. Ist das Ion in n-Rotationsschwingungsniveau, so ist $W_n < W_0$ und da $E_n = J_+ - W_n$ ist, folgt $E_n^+ > E_0^+$.

Die Zahl der positiven Ionen $N_+(E)$, deren Energie zwischen E und $E + dE$ liegt, ergibt sich nach dem Boltzmannschen Verteilungssatz:

$$N_+(E) = N_0 e^{(E_0^+ - E)/kT} \qquad N_-(E) = N_0 e^{(E - E_0^+)/kT}.$$

Ein gleiches gilt für die negativen Ionen.

Wie aus der formalen Darstellung ersichtlich, kann nur dann ein Elektronenaustausch zwischen negativen Ionen und Anode vor sich gehen, wenn ein Überschneiden der Elektronenniveaus in diesen beiden vorhanden ist. Ein negatives Ion kann das Elektron an die Anode nur abgeben, wenn

$$E_n^- < \Phi + V_a,$$

wie in Fig. 1b zum Ausdruck gebracht ist. Es ist dann der Strom, welcher durch den Übertritt der Elektronen vom negativen Ion zur Metallelektrode gegeben durch den Wert

$$i_a = \int_{\Phi + V_a}^{-\infty} P(E) N_-(E) dE$$

und für die Kathode

$$i_k = \int_{\Phi + V_c}^{\infty} P(E) N_+(E) dE,$$

wobei $N_-(E)$, $N_+(E)$ die Zahl der Ionen von der Energie E und $P(E)$ die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, die Potentialbarriere von dem Werte E zu überwinden, bedeutet.

Fließt ein Strom, so müssen von der Kathode ebenso viele Elektronen durch die Barriere zu dem positiven Ion fließen, wie an der Anode von den negativen Ionen Elektronen durch die Barriere an die Anode. Die beiden Integralen müssen einen gleichen Wert liefern, $i_a = i_k$. Soll die Stromstärke erhöht werden, so muß der Wert beider Integrale steigen. Da aber bei konstanter Temperatur $P(N)$, $E_+(E)$, $E_-(E)$ bereits unveränderlich gegeben sind, ist dies nur möglich durch Änderung des Potentials an jeder der Elektroden. Dies wäre die unmittelbare Ursache zur Ausbildung der Überspannung bei irreversiblen Vorgängen, die wir behandelt haben, denn die Bedingungen an den Elektroden sind so gewählt, daß der Strom nur in einer Richtung fließen kann[1]).

Man kommt mit dieser Theorie allein nicht aus. Die chemisch bedingte über dem reversiblen Sauerstoff liegende Überspannung ist zur Erklärung des Verhaltens der Anode bei der Oxydation notwendig. Das Abklingen des Potentials nach vorhergegangener Polarisation, die Empfindlichkeit der Überspannung gegen fremde Stoffe[2]) usw. sind kaum anders als chemisch zu erfassen.

---

[1]) Wie auf Grund dieser quantenmechanischen Behandlung der Elektrolyse eine reversible Wasserstoffelektrode verstanden werden kann, hat J. A. V. Butler entwickelt. Proc. Roy. Soc. London **157** (1936) 423. [2]) M. Volmer und H. Wick, Z. physik. Chem. **172** (1935) 429.

8. Die Einstellung der Überspannung und die Oxydationswirkung des Sauerstoffes.

Elektrolysiert man mit einer bestimmten Stromstärke, so wird sich entsprechend Gleichung (18) eine bestimmte Konzentration an Platinoxyden ausbilden, die aber erst, entsprechend den Geschwindigkeitskonstanten k_1', k_2', nach einiger Zeit erreicht werden kann. In dem Maße wie die Konzentration (PtO_{2n}) steigt, steigt auch das Potential der Platinanode E_{Ptoxyd}. Die Zeitdauer hängt von der Beschaffenheit des Platins ab[1]). Wenn man das Potential konstant hält, so würde die Stromstärke sich verkleinern.

Bemerkung. Überträgt man Gleichung (18) auf andere Anoden, so sehen wir, daß die Geschwindigkeit für die Erreichung des Sauerstoffpotentials vom Material abhängen muß, abhängig von den Materialkonstanten k_1', k_2'. Wie F. Foerster[2]) hinweist, benötigen Eisen, glattes Palladium und glattes Platin in alkalischer Lösung alle 1·47 Volt zur Sauerstoffentwicklung, während für die Zeitdauer des Potentialanstieges zu dem Endwerte, vom Beginn der Elektrolyse an gerechnet, größenordnungsmäßige Unterschiede bestehen. Diese Materialkonstanten können auch bei gleichem Metall verschieden sein, wenn dasselbe äußerlich verändert wird. Auf diesen Umstand können die Potentialunterschiede zurückgeführt werden, die man an glatten und platiniertem Platin beobachtet.

In der Gleichung (18) kann man noch erkennen, warum die Überspannung für die Durchführung der Oxydation günstig ist. Wie man sieht, entspricht einer hohen Überspannung im stationären Zustand eine hohe räumliche OH-Konzentration, welche in die Geschwindigkeit der Oxydation maßgebend eingreift. Dies muß besonders betont werden, denn man findet nicht selten die Bemerkung, daß lediglich das Potential die Geschwindigkeit bestimmt; maßgebend ist die OH-Konzentration im stationären Zustand. Die Potentiallage kann anderseits auch für die Richtung der elektrochemischen Oxydation selbst nicht entscheidend sein.

Aus der Gleichung (14) und (15) sehen wir ja, daß zwischen der Konzentration der Hydroxylionen in der Lösung und dem Potential E_{Ptoxyd} der Platinelektrode zwar eine Abhängigkeit besteht, diese aber nichts über die stationäre OH-Konzentration und damit über

---

[1]) A. Jahn, Z. physik. Chem. **26** (1898) 408. [2]) F. Foerster, Eletrochemie wässeriger Lösungen. III. Auf. S. 330.

den Verlauf der Oxydation selbst etwas allgemein aussagen kann. Tatsächlich findet man hier in der Literatur (Oxydationen in Abhängigkeit vom p_H der Lösung) eine reiche Fülle von Beispielen, die sich nicht aus einer Grundlage allein erklären lassen. Zu diesen hat man noch das S. 24 erwähnte Verhalten zu berücksichtigen.

Die Gleichungen (17) und (18) lassen erkennen, daß die Geschwindigkeitskonstante auf die Lage der Überspannung einen bestimmenden Einfluß hat. Besteht die Elektrode aus demselben Material, so können die Konstanten noch durch die Lösung selbst und durch in der Lösung befindliche Stoffe beeinflußt werden, welche mit der Elektrodenoberfläche in Berührung kommen. So erhält man qualitativ Andeutungen für die bisher nicht erklärbare Potentialsteigerung gewisser Stoffe kleiner Konzentration im Elektrolyten während der Elektrolyse. Dazu gehören die Halogenwasserstoffsäuren, Chlorate, Sulfate und andere Stoffe[1]). Fortsetzung siehe S. 28.

9. Die Oxydation im Anodenraum allgemein in Verknüpfung mit den Diffusionsvorgängen betrachtet[2]).

Die Entladung des Hydroxylions liefert das freie Hydroxyl, dessen Lebensdauer kurz ist. Es hat, um Sauerstoff zu bilden, weitere Reaktionen einzugehen. Diese werden wahrscheinlich zuerst Hydroperoxyd ergeben, das sich in einen folgendem Vorgang an der Metallelektrode momentan zu Sauerstoff zersetzt. Für die Oxydation an der Anode jedoch halten wir vor allem die Hydroxyle selbst verantwortlich. Oxydation wird deshalb nur in der unmittelbaren Anodenumgebung stattfinden können. Eine Diffusion des Hydroxyls in die Elektrolytlösung wird eintreten, doch kann man zeigen, daß diese niemals in einer größeren Entfernung von der Anode eine Bedeutung erlangen kann.

Die entladenen Hydroxyle bilden Hydroperoxyd nach der Geschwindigkeitsgleichung:

$$+\frac{dH_2O_2}{dt} = k_1[OH]^2. \tag{19}$$

Denkt man sich einen stationären Zustand an der unendlich ausgedehnten Anode, so muß in der Sekunde pro 100 cm² durch Diffusion eingetretene Menge Hydroxyl (Konzentration c_1) gleich der in 1 l

[1]) K. Elbs, Z. Elektrochem. **2** (1895/96) 250. E. Müller, Z. Elektrochem. **10** (1904) 776. [2]) Siehe G. Heinrich und A. Klemenc, loc. cit.

zu Hydroperoxyd umgesetzten sein. In eine Gleichung gesetzt muß also

$$D_1 \frac{d^2 c_1}{dx^2} = k_1 c_1^2 \tag{20}$$

sein. D_1 ist der Diffusionskoeffizient für das Hydroxyl. Es wird an der Anodenfläche $x = 0$ die Hydroxylkonzentration ${}_0c_1$ betragen. Für $x = \infty$ wird $c_1 = 0$ und auch $dc_1/dx = 0$ sein. Werden diese Randbedingungen berücksichtigt, so ist nach einer physikalischen möglichen Lösung der Gleichung

$$c_1 = \frac{{}_0c_1}{\left(x\sqrt[4]{\frac{k_1\,{}_0c_1}{6D}} + 1\right)^2}. \tag{21}$$

Es läßt sich ${}_0c_1$ berechnen. Ist N_1 die pro 1 dm² der Anodenfläche in der Sekunde gebildeten Menge Hydroxyl, so hat man nach dem ersten FICKschen Gesetz

$$N_1 = -D_1 \left(\frac{dc_1}{dx}\right)_{x=0}. \tag{22}$$

Aus der Gleichung (21) findet man $(dc_1/dx)_{x=0}$, und damit

$${}_0c_1 = \sqrt[3]{\frac{3N_1^2}{2k_1 D_1}} \approx 5\cdot 10^{-3}\ \text{Mol/l}. \tag{23}$$

$D_1 = 10^{-7}$ dm²/Sekunden, $k_1 \approx 10^4$ 1/Mol · Sekunden[1]). Wird mit einer Stromstärke 0·965 A/100 cm² elektrolysiert (nach dem FARADAY-Äquivalent ist dann $N_1 = 10^{-5}$ Mol/dm² · Sekunden), so ergibt sich eingesetzt der angegebene Zahlenwert.

Hat man nun einen Stoff $[St]$ Mol/l zu oxydieren, so wird sich die Geschwindigkeit der Reaktion nach der Gleichung darstellen:

Die Konzentration der Hydroxyle $[OH] = c_1$ in der Anodenumgebung ist durch die Gleichung (21) gegeben. Wir nehmen in erster Annäherung an, daß bis an die betrachtete Entfernung x von der Anode noch nichts von dem oxydierbaren Stoff vorhanden ist. Es wird dann an der Stelle x die Reaktionsgeschwindigkeit v_x

$$v_x = k[St] \frac{{}_0c_1}{\left(x\sqrt{\frac{k_1\,{}_0c_1}{6D_1}} + 1\right)^2}. \tag{24}$$

In dieser Gleichung sehen wir die Forderungen ausgedrückt, die für eine anodische Reaktion eingehalten werden müssen: die Oxydation nach einer gegebenen Richtung wird um so besser verlaufen, je größer die Stromdichte (angezeigt durch die Größe ${}_0c_1$) ist. Ferner bemerkt man, daß die Oxydationsgeschwindigkeit mit dem Quadrate der

[1]) Siehe Fußnote 2, S. 16.

Entfernung von der Elektrode abnimmt. Aus den angegebenen Zahlenwerten folgt, daß der Zähler größenordnungsmäßig 1 ist, wenn $x = 10^{-4} \cdot \mathrm{dm} = 0{\cdot}01$ mm. An der Stelle $x = 0{\cdot}1$ mm ist die Geschwindigkeit schon sehr stark gesunken. Es verhalten sich die beiden Geschwindigkeiten $v_{0,01}/v_{0,1} \approx 100/1$.

Dieses Verhalten erfordert demnach eine möglichste Verkleinerung des Diffusionsweges für den zu oxydierenden Stoff. Man muß diesen in die unmittelbare Nähe der Elektrode bringen, das gelingt durch entsprechende Rührung des Elektrolyten. Erfolgt bei der Oxydation zugleich Sauerstoffentwicklung, so wirkt sich die Steigerung der Stromdichte doppelt aus. Einmal erhöht man gemäß Gleichung (23) ${}_0c_1$, ferner aber wird dadurch eine intensivere Rührung bewirkt. Empirisch sind diese Forderungen schon längst bekannt. Durch Rührung ist der Diffusionsweg leicht auf 0·02 bis 0·05 mm zu bringen[1]). Man gelangt somit experimentell in das Gebiet maximaler Hydroxylkonzentrationen hinein.

Die Konzentration an Hydroperoxyd jedoch ist in diesem Gebiet, wie eine Rechnung zeigt, recht klein. Da sich Hydroperoxyd an der Anode momentan zersetzt, ist gegen diese ständig ein sehr großes Konzentrationsgefälle vorhanden, dem das Hydroperoxyd folgen muß. An der Anodenoberfläche ist seine Konzentration überhaupt ständig Null zu setzen.

10. Oxydationen bei Potential unterhalb und oberhalb der Sauerstoffentwicklung. Stromspannungskurve.

Erfolgt die Oxydation ohne sichtbare Sauerstoffentwicklung, so kann man sich die Elektrode so vorstellen, als ob an ihr nun Sauerstoff elektromotorisch wirksam in Verbindung mit dem gelösten Stoff als Depolarisator eintritt. Diese Festlegung kann gemacht werden, da die Bildung des Sauerstoffes an der Elektrode und die nachfolgende Reaktion mit dem gelösten Stoff unabhängige Vorgänge sind, die der Voraussetzung gemäß rasch verlaufen. Der gesamte Vorgang kann dann sowohl reversibel, z. B. Chinhydron $\leftrightarrows$ Chinon oder irreversibel, z. B. $H_2SO_3 \rightarrow H_2S_2O_6$ sein. Eine solche Oxydation erfolgt nach der Gleichung (17) (für den Sauerstoffdruck p ist der Wert in Luft 0·2 Atm. zu setzen). Die Konzentration an PtO_{2n} vermindert sich stark,

$$(PtO_{2n})_{p_{O_2}=0{\cdot}2} = 10^{-3}\,(PtO_{2n})_{p_{O_2}=1},$$

1) B. Brunner, Z. physik. Chem. **47** (1904) 56.

deshalb Absinken des Potentials (für $n = 1$ beträgt $\Delta E_{Ptoxyd} \approx 0{\cdot}1$ Volt) unter 1·2 Volt. Tatsächlich oxydiert die Oxalsäure bei niedrigerer als 1·2 Volt betragender Klemmenspannung, die von schwefeliger Säure bei 0·4 Volt Elektrodenpotential.

Oxydationen, die bei niedrigeren Potentialen vor sich gehen als für eine regelmäßige Sauerstoffentwicklung notwendig ist, sind nicht sehr zahlreich bisher eingehend untersucht. Man kann ihren Verlauf an der Anode durch Aufnahme der Stromspannungskurve verfolgen.

a) Die oben behandelten Gleichungen hat man nun für den Fall anodischer Oxydation zu verwenden, welche zum analytischen Ausdruck für die anodische Stromspannungskurve führen müssen. Wir nehmen als Beispiel die reversibel durchführbare Oxydation-Reduktion von Hydrochinon ⇆ Chinon, also den Vorgang:

$$C_6H_4O_2 + H_2O \rightleftarrows C_6H_6O_2 + 2\,OH \tag{25}$$

an, welche zu einem Gleichgewicht führt:

$$K = \frac{[Hyd][OH]^2}{[Ch]}. \tag{26}$$

Geht die Oxydation nicht über Platinoxyde, so hat man die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d[Hyd]}{dt} &= k[Hyd][OH]^2 - k'[Ch] \\ k_1 I &= k[OH]^2[Hyd] - k'[Ch]. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Dies führt, wenn Chinhydron (Chh) in Lösung untersucht wird, bei bestimmten $[H^-]$ zur Gleichung:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{I + b[Chh]}{b[Chh]} + \text{const.} \tag{28}$$

Experimentell ist diese nicht genau erfüllt, sondern erst die zweikonstantige Gleichung:

$$\Delta E = E_{\text{pol.}} - E_{\text{gl.}} = x \log \frac{I + b'[Chh]}{b'[Chh]} \tag{29}$$

$$x > \frac{2{\cdot}3}{2F} RT$$

vermag die Ergebnisse darzustellen ($E_{\text{pol.}}$, $E_{\text{gl.}}$ Polarisations- bzw. Gleichgewichtspotential)[1]).

---

[1]) Bemerkung. In einer Mitteilung L. B. Hammet, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 7, wäre die Richtigkeit der Gleichung (29) für die Polarisation des Chinhydrons deshalb zweifelhaft, weil z. B. die Kurve für die kathodische Polarisation im Gebiet der anodischen Polarisation versagt. Der Autor hat übersehen, daß bei anodischer und kathodischer Polarisation verschiedene Geschwindigkeitskonstanten in die Gleichung eingehen, und es ist deshalb nicht möglich, positive und negative Polarisation durch eine Gleichung auszudrücken.

Die Betrachtung gelangt demnach für den chemischen Vorgang der Depolarisation und für den physikalisch aufzufassenden Teil der Überspannung (siehe oben S. 7, Fußnote) zu formal identischen Gleichungen[1]).

Wenn die anodische Oxydation über die Platinoxyde geht, so schreiben wir:

$$2PtO_{2n} + Hyd \rightleftarrows 2PtO_{2n-1} + Ch + 2OH, \tag{30}$$

da die anodische Polarisation ohne Sauerstoffentwicklung verlaufen soll, hat man die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d[Hyd]}{dt} &= k[Hyd](PtO_{2n})^2 - k'[Ch](PtO_{2n-1})^2[OH]^2 \\ -\frac{d[Hyd]}{dt} &= k_1 I, \end{aligned}\right| \tag{31}$$

wenn I die angewendete Stromstärke ausdrückt. Es ist dann das beobachtete Potential in Abhängigkeit von der Stromstärke bei bestimmter $[H^-]$-Konzentration:

$$k_2 = \frac{k'}{k_1}, \quad k_3 = \frac{k}{k_1};$$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_3 (PtO_{2n})^2 [Hyd] - I}{k_2 (PtO_{2n-1})^2 [Ch]} + \text{const}. \tag{32}$$

Diese Gleichung hat eine ganz andere Form als die HABERsche Gleichung (29). Wie aus der Ableitung zu sehen, sind die Konzentrationen der Oxyde PtO_{2n}, PtO_{2n-1} von I abhängig. Es ist dann, wie oben:

$$\varDelta E = E_{\text{pol.}} - E_{\text{gl.}} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{I}{k_2 (PtO_{2n-1})[Ch]} + \text{const}. \tag{33}$$

nach der Gleichung (17) wird, da p_{O_2} sehr klein ist (man arbeitet unter Ausschluß von Sauerstoff!), PtO_{2n} gegen I zu vernachlässigen sein. Es ist jedoch der Nenner im Logarithmus nun nicht konstant und eine direkte Prüfung der Gleichung unmöglich. Dieses Ergebnis war zu erwarten, denn der behandelte reversible Vorgang würde dies nicht sein, wenn er über die Platinoxyde ginge, die ja bezüglich des Überganges $O_2 \rightarrow OH$ eine irreversible Zwischenstufe darstellen.

Nachdem die Gleichung (29) die experimentellen Beobachtungen bei der anodischen Polarisation darzustellen imstande ist, so folgt, daß bei der anodischen Polarisation des Hydrochinons die Oxydation nicht durch Vermittlung der Platinoxyde erfolgt. Demnach

---

[1]) Wird freie Diffusion des Hydroxyls angenommen, so ist die Ableitung der Gleichung (29) nicht exakt, siehe S. 16.

könnte die Oxydation das entladene Hydroxyl besorgen. Ebenso ist auch Oxydation durch Sauerstoff $2HO \rightarrow H_2O + {}^1/_2 O_2$ möglich.

b) Die Stromspannungskurve kann demnach der Ableitung gemäß darüber Auskunft geben, ob die Oxydation in der Lösung oder auf der Platinoberfläche durch Wechselwirkung mit dem hier gebildeten Platinoxyden stattfindet. Ob die Oxydation durch das Hydroxyl oder durch Sauerstoff oder durch beide zugleich ausgeführt wird, kann nicht entschieden werden. Die Messung der Reaktionsordnung an der Anode kann auch für den Oxydationsmechanismus herangezogen werden (siehe S. 23).

Man bemerkt weiter sofort, was auch direkt einzusehen ist, daß die Geschwindigkeit, mit welcher die Oxydation verläuft, von der Konzentration des bestimmten oxydierbaren Stoffes in der Lösung unabhängig ist. Für den Fall der Oxalsäure, den wir vorgreifend behandeln, findet man nun das Folgende[1]):

Erfolgt die Oxydation durch das Hydroxyl, so hat man zu schreiben:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,OH = 2\,CO_2 + 2\,H_2O. \qquad (34)$$

Es beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\left.\begin{aligned} v = -\frac{d[OH]}{dt} = -\frac{d[Ox]}{dt} &= k_1[Ox][OH]^2 \\ +\frac{d[OH]}{dt} &= k_2 I. \end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

Da keine Sauerstoffentwicklung eintritt, muß

$$[OH]^2 = \frac{k_2 I}{k_1[Ox]}$$

sein, durch Einsetzen in Gleichung (35) erhält man:

$$-\frac{d[Ox]}{dt} = k_2 I, \qquad (36)$$

d. h. die Oxydation der Oxalsäure an der Anode muß von der Konzentration der Oxalsäure unabhängig sein.

Eine Abhängigkeit von der Konzentration und damit eine Lenkung des Verlaufes der anodischen Oxydation wird erst dann bemerkt, wenn Folgereaktionen sich ausbilden können, vor allem wenn Sauerstoffentwicklung eintritt[2]). So wird z. B. das Bestehen

---

[1]) Die gegebene Betrachtung ist nur in erster Annäherung richtig. Es gilt hier dieselbe Bemerkung wie Fußnote S. 20. [2]) Dazu siehe letzter Abschnitt des Kapitels 11, S. 27.

der folgenden Beziehung den Zusammenhang, Konzentration des zu oxydierenden Stoffes $[St]$ und der Reaktionsgeschwindigkeit (also Gewinnung eines bestimmten Reaktionsproduktes) ausdrücken. Die entsprechenden Gleichungen sind leicht abzuleiten:

$$\left.\begin{aligned} St + OH &= StOH \\ 2\,OH &\rightarrow H_2O + {}^1/_2\,O_2 \\ -\frac{d[St]}{dt} = -\frac{d[OH]}{dt} &= k_1[St][OH] \\ -\frac{d[OH]}{dt} &= k_2[OH]^2 \\ +\frac{d[OH]}{dt} &= k_3 I. \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Das gibt die Gleichung:

$$k_1[St][OH] + k_2[OH]^2 = k_3 I,$$

aus welcher sich $[OH]$ berechnen läßt. Es braucht übrigens eine effektive Sauerstoffentwicklung gar nicht beobachtet zu werden, es genügt, wenn sich der Sauerstoff mit einer von $[St]$ verschiedenen Molekel verbindet[1]). Jedenfalls ist man sicher, falls Konzentrationsabhängigkeit vorliegt, daß mehr als eine Molekelart bei der Oxydation sich bilden wird. Folgereaktionen können sehr verschieden sein, auch die Oxydelektrode kann hineingezogen werden[2]). Siehe folgendes Kapitel.

Die beiden Fälle: Elektrode beteiligt sich nicht, Elektrode beteiligt sich, werden nach der Änderung des Potentials mit der Stromstärkeänderung erkannt. Nach Gleichung (29) findet man, daß das Elektrodenpotential bei anodischer Polarisation in Abhängigkeit vom Strom der Beziehung

$$\frac{dE}{dI} > 0$$

genügt. Wenn jedoch der Stoff mit der Elektrode (also mit den hier gebildeten Oxyden) reagiert, wie aus der Gleichung (33) sofort zu sehen, muß

$$\frac{dE}{dI} < 0$$

sein. In so einem Fall wird bei steigender Stromstärke das Potential an der Anode abnehmen. Ein Beispiel dazu ist vorhanden, wenn eine

---

[1]) Ein Beispiel dieser Art bildet die Kolbe-Reaktion bei Anwesenheit von Kaliumhydrofluorid KHF_2, wo starke Kohlendioxydbildung Verbrennung anzeigt. Siehe unten S. 30. [2]) Die Betrachtungen gelten nur unter der Bedingung, daß an der Anode selbstverständlich keine Verarmung des oxydierbaren Stoffes vorkommt.

anodisch vorpolarisierte Platinelektrode mit Wasserstoff depolarisiert wird, wie dies in der Untersuchung von G. GRUBE und B. DULK[1]) gemacht worden ist. Das Ergebnis bestätigt die Ungleichung.

Oxalsäure. F. ÅKERBERG[2]) hat die Oxydation der Oxalsäure an der Anode untersucht und die Kinetik des Ablaufes durch Messung der zeitlichen Abnahme des Oxalsäuretiters bei gegebener Stromstärke bestimmt. Betrachtet man die Ergebnisse, so zeigt es sich, daß von Beginn der Elektrolyse an, etwa 1 Stunde lang, kein gesetzmäßiger Ablauf festzustellen ist. Erst nach der genannten Zeit erfolgt die Oxydation entsprechend dem Gesetz für eine monomolekulare Reaktion.

Erfolgt zu Beginn die Oxydation nicht an der Elektrode, sondern erfolgt sie in der Lösung durch die entladenen Hydroxyle nach der Gleichung (34), so erhält man die bereits oben S. 21 entwickelte Endgleichung, nach welcher die Geschwindigkeit an der Anode von der Konzentration unabhängig sein muß.

Dieser Zustand scheint zum Beginn der Elektrolyse sich einzustellen und etwa 1 Stunde lang zu dauern. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist kein Zusammenhang zwischen der Konzentration der Oxalsäure und der beobachteten Geschwindigkeit $v = -d[Ox]/dt$ (Zeit in Minuten) vorhanden. Es muß entsprechend der Gleichung (36) v bei gegebenem I konstant sein. Daß dies nicht exakt der Fall sein kann, wird in einer späteren Arbeit noch auseinandergesetzt werden. Für die Richtigkeit des Schlusses ist es notwendig, daß während der Elektrolyse, wie schon betont, im Anodenraum keine Verarmung an Oxalsäure eintritt. In den Versuchen ist eine konstante gute Rührung angewendet worden.

$[Ox]$[3])	0·0278	0·0393	0·0688	0·0624	0·0382
$v \cdot 10^4$ Mol/Min.	2·8	3·3	2·9	2·0	4·7
$St \cdot D$ 12·5 cm²	1	1	1	1	2
$[Ox]$[3])	0·0320	0·0444	0·0684	0·0366	
$v \cdot 10^4$ Mol/Min.	3·5	2·9	3·0	3·0	
$St \cdot D$ 12·5 cm²	2	1·2	1	1	

Erst nach einiger Zeit ist die Platinanode so weit formiert, daß sich nun genügend Platinoxyde gebildet haben. Dies erfolgt so, daß immer mehr die entladenen Hydroxyle rascher mit der Platinelektrode

[1]) G. GRUBE und B. DULK, loc. cit. [2]) F. ÅKERBERG, Z. anorg. allg. Chem. 31 (1902) 161. [3]) Mol in 300 cm³ Lösung.

als mit der Lösung in Reaktion treten. In dem Maße steigt auch das Potential. Sobald dieser eine Wert 1·6 bis 1·7 Volt erreicht, setzt ziemlich rasch die monomolekulare Reaktion ein.

Die Oyxdation erfolgt nun formal nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + PtO_{2n} = 2\,CO_2 + H_2O + PtO_{2n-1}, \tag{38}$$

demnach

$$-\frac{d[Ox]}{dt} = k[Ox](PtO_{2n}) = k'[Ox]. \tag{39}$$

Es muß jedoch

$$+\frac{d(PtO_{2n-1})}{dt} = -\frac{d(PtO_{2n-1})}{dt}$$

sein, damit die Beziehung

$$-\frac{d[Ox]}{dt} = k_2 I$$

erfüllt ist. In diesem Fall werden wir (wie von ÅKERBERG auch beobachtet) eine monomolekulare Reaktion nach Gleichung (39) haben. An glatten Platinanoden ist die Oxydation geringer. Ohne näher auf diesen Sachverhalt einzugehen, ist dies durchaus zu erwarten. Die Reaktion ist heterogen und deshalb von der Größe der Oberflächenentwicklung abhängig.

Der hier erkannte Wechsel des Elektrodenvorganges wird sicher nicht auf die Oxalsäure allein sich beschränken, sondern in anderen Fällen, ganz besonders bei unedleren Metallen als Platin, häufig sein. Auffallend ist, der fast plötzlich eintretende Wechsel vom homogenen zum heterogenen Verlauf.

11. Anodische Oxydation und Temperaturabhängigkeit, Aktivierungswärme.

Aus den Gleichungen (17) und (18) sieht man, daß sich der Einfluß der Temperatur auf die anodischen Vorgänge verschiedentlich auswirken kann. Für die elektromotorische Wirksamkeit des Sauerstoffes gilt die Gleichung (17). Bei einer Temperaturänderung (die ja nur 40° bis 60° überhaupt betragen kann), werden sich die beiden Geschwindigkeitskonstanten in nahezu gleicher Weise ändern, so daß die PtO_{2n}-Konzentration und damit a fortiori das Potential noch wenig beeinflußt wird.

Bei Sauerstoffentwicklung jedoch gilt die Gleichung (18). Hier werden zwar die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1', k_2' aus gleichem Grunde keine erhebliche Änderung der Platinoxydkonzentration hervorrufen, doch ist für die Potentialeinstellung die momentane OH-

Konzentration[1]) maßgebend. Diese aber wird dadurch, daß bei hoher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit größer wird, niedriger liegen als bei tieferer Temperatur. Folglich wird das Potential bei Temperaturerhöhung abnehmen[2]).

Nach den Untersuchungen von F. P. BOWDEN[3]) verlangt jedoch die Entwicklung von Sauerstoff (und von Wasserstoff) eine Aktivierungsenergie. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich an einer Sauerstoffelektrode durch die folgende Gleichung darstellen:

$$\frac{d(\log I)}{dT} = \frac{w - \alpha V}{2{\cdot}3 \cdot RT^2} = \frac{23000}{2{\cdot}3 \cdot RT^2} = 0{\cdot}056; \quad (25^\circ\,\mathrm{C},\ V = 0), \tag{40}$$

wobei $W = w - \alpha V$ die gesamte Aktivierungsenergie ist und w die Aktivierungsenergie beim Potential $V = 0$ an der Anode, also beim reversiblen Sauerstoffpotential bedeutet. $\alpha = 0{\cdot}5$ ist eine temperaturunabhängige Konstante.

Aus der oben in den Grundzügen entwickelten Ansicht von R. W. GURNEY über irreversible Elektrodenvorgänge kommt man ebenfalls zu einem formal gleichen Ausdruck für 1 Mol:

$$\frac{d(\ln I)}{dt} = \frac{E}{2RT^2} + \frac{1}{T}. \tag{41}$$

Für E[4]) ist das Überspannungspotential (im absoluten Maßsystem) einzusetzen. Dies wird ungefähr $1{\cdot}5 - 0{\cdot}5 = 1{\cdot}0$ Volt betragen. Man findet dann für 25° C ebenfalls

$$\frac{d(\log I)}{dT} \approx 0{\cdot}056. \tag{42}$$

Zur Ableitung dieser Beziehung wird lediglich nur der Übergang des Elektrons vom negativen Ion auf die Elektrode in Betracht gezogen. Aus der leidlichen Übereinstimmung dieses theoretischen Wertes und des experimentell gefundenen ($Q = 22\,860$ cal) könnte man schließen, daß die Aktivierungsenergie für das Entweichen des Sauerstoffes sehr gering sein muß. Es wird demnach die Entladung des negativen Ions allein Aktivierungsenergie verlangen. Aus diesem Grunde können die Gleichungen (17) und (18) vorerst keine Auskunft über einen Temperatureinfluß auf das Elektrodenpotential [Gleichung (15)] geben.

---

[1]) Alles bezogen auf gleiche Stromstärke. [2]) Beispiele: F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen; Oxydation von Natriumformiat. [3]) F. P. BOWDEN, Proc. Roy. Soc. London **126** (1930) 107. [4]) $E = f(E_0, E_1, V)$. Für E_1 siehe S. 148 die Abhandlung R. W. GURNEY, loc. cit.

Nach dem Dargelegten müßte demnach die Geschwindigkeit anodisch verlaufender Oxydationen sowohl beim reversiblen Sauerstoffpotential als auch bei Überspannung (von 1·5 bis 2 Volt sind solche von F. P. BOWDEN untersucht worden) von der Temperatur abhängen.

Die Gleichung (40) gilt formal im Temperaturbereich von 0° bis 80° C bei einer Stromstärke $5 \cdot 10^{-7}$ bis etwa 10^{-2} A/cm² für $^1/_5$ norm. mit Sauerstoff gesättigte Schwefelsäurelösung. Wir können die Gleichung auf den Fall anwenden, wo die Oxydation ohne merkliche Sauerstoffentwicklung verläuft, wie dies z. B. bei der anodischen Oxydation der Oxalsäure der Fall ist. Es beträgt die Geschwindigkeit v (siehe oben):

$$v = -\frac{d[OH]}{dt} = kI, \tag{43}$$

also

$$\frac{d \log v}{dT} = \frac{d \log I}{dT}. \tag{44}$$

Es ist k nur ein das FARADAY-Äquivalent zum Ausdruck bringender Faktor. Beim reversiblen Sauerstoffpotential ist

$$\log v_2/v_1 = 0{\cdot}056\,(T_2 - T_1). \tag{45}$$

Für die Temperaturdifferenz von 10° beträgt das Verhältnis der Oxydationsgeschwindigkeiten im Temperaturgebiet um 25° C $v_2/v_1 \approx 3{\cdot}4$. Mit zunehmendem Potential an der Elektrode nimmt $d(\log I)/dT$ ab und damit auch das Verhältnis v_2/v_1. Im Gebiet um 35° C beträgt nur mehr $v_2/v_1 \approx 1{\cdot}7$.

Um die Ausführung zu prüfen, steht leider noch kaum Material zur Verfügung. An der von F. ÅKERBERG sehr gut untersuchten Oxydation der Oxalsäure in Abhängigkeit von der Temperatur kann man die angegebenen Resultate auf das hin noch am besten zur Prüfung heranziehen. In allen Versuchen war Stromdichte × 12·5 cm² = 1 A, $v = -d[Ox]/dt$, $[Ox]$ = Mol in 300 cm³ Lösung, Zeit in Minuten.

Temperatur	15°	25°	25°	35°	35°	45°	55°
$10^3\,[Ox]$	29	28	25	68	62	28	23
$v \cdot 10^4$ Mol/Min.	1·2	2·4	2·0	3·0	2·0	3·0	3·0

Eine durchgehende Übereinstimmung ist zwar nicht vorhanden (die Versuche sind ja nicht für diese Prüfung ausgeführt worden), aber man sieht deutlich, wie sich die Grundzüge der Theorie in diesen wenigen Beispielen richtig spiegeln.

Verlauf der Oxydation unter Sauerstoffentwicklung.

Nimmt die Geschwindigkeit zu (Stromstärke konstant!), so wird die momentane Konzentration des Hydroxyls (abzulesen z. B. an den Gleichungen (35)) niedriger, dem entspricht aber nach der Gleichung (18) eine niedrigere PtO_{2n}-Konzentration und nach Gleichung (15) ein niedrigeres Elektrodenpotential. Damit ist der Verlauf der Oxydation noch nicht direkt gegeben, denn es hängt nun ganz von dem Vorgang des zu oxydierenden Stoffes ab, also von der Aktivierungsenergie der Oxydation selbst. Von dieser wird es dann abhängen, welcher Bruchteil der entladenen Hydroxyle zur Sauerstoffbildung verwendet wird.

12. Oxydationen, die auf unmittelbare Einwirkung des Hydroxyls hinweisen.

a) Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure kann man nicht mit atomarem Sauerstoff oxydieren. Diese Versuche sind so gemacht worden, daß man in einer Lösung $H_2SO_4 + HClO_3$ bei der Glimmlichtelektrolyse die Chlorsäure zerstörte. Es bildet sich dabei freier Sauerstoff. Es zeigt sich, daß keine Oxydation der Schwefelsäure zu beobachten ist. Man muß deshalb erwarten, da sowohl bei der G.E. als auch bei der gewöhnlichen Elektrolyse das Hydroxyl oxydiert[1]). Wie bereits gezeigt worden ist, kann sich die Perschwefelsäure und CARO-Säure nach den Gleichungen bilden[2]):

$$1.\quad H_2SO_4 + OH = H_2O + HSO_4$$
$$2.\quad 2\,HSO_4 \rightleftarrows H_2S_2O_8$$
$$3.\quad HSO_4 + OH = H_2SO_5.$$

Beweis für die Gleichgewichtseinstellung 2 siehe S. 33.

[1]) Eine Oxydation unter Mitwirkung von Platinoxyden wird kaum vorkommen, denn wie oben gezeigt, vermögen diese nicht einmal das leicht oxydable Hydrochinon anzugreifen.

[2]) A. KLEMENC und Mitarbeiter, siehe Literatur: Z. physik. Chem. (A) 183 (1939) 297. In diesem Zusammenhang ist es nun wichtig, eine Bemerkung darüber zu machen, warum bei der gewöhnlichen Elektrolyse an der Kathode keine Überschwefelsäure sich bildet, nachdem ja bei der Glimmlichtelektrolyse die Reaktion $H + H_2SO_4 = H_2 + HSO_4$ festgestellt worden ist. Das kann verschiedene Ursachen haben. Es ist möglich, daß durch die Absorption des atomaren Wasserstoffs an der Kathode die freie Energie des Gesamtvorganges stark absinkt. Es kann die Geschwindigkeit des Vorganges klein sein, weil durch die rasche Reaktion $2H \rightarrow H_2$ die stationäre H-Konzentration zu klein ist. Es muß in dieser Hinsicht für das Hydroxyl eine günstigere Bedingung an der Anode vorliegen, was auch tatsächlich der Fall ist.

Gleiche Reaktionen sind an der Anode bei der gewöhnlichen Elektrolyse zu erwarten. Hier ist allerdings der Nachweis primärer Bildung von Caro-Säure noch offen.

Die Schwefelsäure läßt sich mit Fluor nach F. Fichter aus dem oben S. 9 besprochenen Grund zu Perschwefelsäure oxydieren[1], was demnach ebenfalls dem angeschriebenen Reaktionsmechanismus an der Anode entspricht.

Bei der elektrolytischen Oxydation der Schwefelsäure ist besonders noch der Einfluß des Fluors studiert worden[2]. Nachdem OH^- und F^- für die Entladung annähernd eine gleiche Arbeit erfordern (siehe S. 8), wird auch atomares Fluor gebildet werden. Dieses aber kann in Wasser nicht bestehen, es liefert sofort Hydroxyl nach der Gleichung:

$$F + H_2O = HF + OH,$$

so daß es demnach scheinbar auf das Gleiche herauskommt, ob das F^--Ion oder gleich das OH^--Ion entladen wird. Es läßt sich aber mit ziemlicher Berechtigung schließen, daß, im Falle Fluorionen sich in der Lösung befinden und der von E. Hückel (siehe oben S. 8) vorgeschlagene Mechanismus für die Bewegung der OH^--Ionen besteht, wesentliche günstigere Bedingungen sich einstellen können, die eine reichliche Bildung von Hydroxyl in größerer Entfernung von der Elektrode ermöglichen[3]. Dies entspricht einer zeitlichen höheren Hydroxylkonzentration in Anodennähe, weil weniger zu Sauerstoff umgesetzt werden kann (S. 15). Damit ist dann ein höheres Potential (S. 12) und entsprechend der OH-Konzentration eine größere Oxydationsgeschwindigkeit verknüpft.

b) Schwefelige Säure.

Diese ist schon mehrfach untersucht worden. Die Ergebnisse sind weder in den experimentellen noch in den theoretischen Ausführungen übereinstimmend[4]. Die Oxydation der schwefeligen Säure

---

[1]) Fr. Fichter u. K. Humpert, Helv. chim. Acta **9** (1926) 602. [2]) E. Müller, Z. Elektrochem. **10** (1904) 776. [3]) Dieses Verhalten wäre einer experimentellen Prüfung zugänglich. [4]) a) F. Foerster und A. Friesner, Z. physik. Chem. **47** (1904) 659; Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 2515; Elektrochemie wässeriger Lösungen. 3. Aufl. 814. b) A. Friesner, Z. Elektrochem. **10** (1904) 265. c) S. Glasstone und A. Hickling, J. chem. Soc. London **135** (1933) 829. d) J. A. V. Butler und W. M. Leslie, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 435. e) Walker und Weiss, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1011.

und deren Salze führt zu Dithionsäure und Schwefelsäure bei Anodenpotentialen (0·3 bis 0·6 Volt), welche noch unterhalb des reversiblen Sauerstoffpotentials liegen. In Lösungen $p_H \approx 1$ und $p_H \approx 9$ bildet sich letztere Säure fast ausschließlich, im Gebiet $p_H \approx 7$ Dithionsäure neben Schwefelsäure. Für die anodischen Reaktionen wäre auch hier folgender Weg möglich:

$$Na_2SO_3 + OH \rightarrow NaOH + NaSO_3$$
$$2\,NaSO_3 = Na_2S_2O_6$$
$$H_2SO_3 + OH = HSO_3 + H_2O$$
$$2\,HSO_3 = H_2S_2O_6$$
$$HSO_3 + OH = H_2SO_4.$$

Auch Entladung der Sulfitionen wäre möglich, eine Entscheidung läßt sich nicht treffen. Es ist nach den angeführten Arbeiten dieser Reaktionsmechanismus nicht unmöglich, obgleich im einzelnen gewiß Zweifel bestehen können.

Anodische Vorpolarisation steigert Dithionatbildung a), dies entspricht den (S. 15) entwickelten Gesichtspunkten. J. A. V. Butler und W. M. Leslie d) glauben (bei allerdings sehr kleinen Stromstärken 10^{-5} A) eine direkte Entladung annehmen zu müssen. Nach A. Friesner b) ist die Dithionatbildung unabhängig von der Sulfitkonzentration, was vorerst nicht verständlich ist. Solange (wie es in diesen Untersuchungen der Fall ist) keine Sauerstoffentwicklung vorliegt, muß jedoch (S. 21) die Geschwindigkeit der Oxydation in bezug auf eine bestimmte Molekelart von der Konzentration überhaupt unabhängig sein. Es ist demnach die Dithionatbildung an eine bestimmte Molekelart im System der Sulfitlösung geknüpft.

c) Die Oxydation von Natriumthiosulfat.

Diese ist von C. J. Tatscher[1]) schon vor langer Zeit studiert worden. Es zeigt die gründliche Untersuchung, daß die Oxydation sicher nicht gemäß dem Entladungsvorgang

$$2\,S_2O_3^{2-} + 2\,\oplus \rightarrow S_2O_6^{2-}$$

vor sich geht, sondern der Sauerstoff (also Hydroxyl) für das Zustandekommen der Tetrathionatbildung unbedingt notwendig ist. So erfährt auch dieser Vorgang wie der eben besprochene bei der Dithionatbildung eine gleich nun noch mehr berechtigte Erklärung.

---

[1]) C. J. Tatscher, Z. physik. Chem. **47** (1904) 662.

Gleiche Reaktionen sind an der Anode bei der gewöhnlichen Elektrolyse zu erwarten. Hier ist allerdings der Nachweis primärer Bildung von Caro-Säure noch offen.

Die Schwefelsäure läßt sich mit Fluor nach F. FICHTER aus dem oben S. 9 besprochenen Grund zu Perschwefelsäure oxydieren[1], was demnach ebenfalls dem angeschriebenen Reaktionsmechanismus an der Anode entspricht.

Bei der elektrolytischen Oxydation der Schwefelsäure ist besonders noch der Einfluß des Fluors studiert worden[2]. Nachdem OH^- und F^- für die Entladung annähernd eine gleiche Arbeit erfordern (siehe S. 8), wird auch atomares Fluor gebildet werden. Dieses aber kann in Wasser nicht bestehen, es liefert sofort Hydroxyl nach der Gleichung:

$$F + H_2O = HF + OH,$$

so daß es demnach scheinbar auf das Gleiche herauskommt, ob das F^--Ion oder gleich das OH^--Ion entladen wird. Es läßt sich aber mit ziemlicher Berechtigung schließen, daß, im Falle Fluorionen sich in der Lösung befinden und der von E. HÜCKEL (siehe oben S. 8) vorgeschlagene Mechanismus für die Bewegung der OH^--Ionen besteht, wesentliche günstigere Bedingungen sich einstellen können, die eine reichliche Bildung von Hydroxyl in größerer Entfernung von der Elektrode ermöglichen[3]. Dies entspricht einer zeitlichen höheren Hydroxylkonzentration in Anodennähe, weil weniger zu Sauerstoff umgesetzt werden kann (S. 15). Damit ist dann ein höheres Potential (S. 12) und entsprechend der OH-Konzentration eine größere Oxydationsgeschwindigkeit verknüpft.

b) Schwefelige Säure.

Diese ist schon mehrfach untersucht worden. Die Ergebnisse sind weder in den experimentellen noch in den theoretischen Ausführungen übereinstimmend[4]. Die Oxydation der schwefeligen Säure

---

[1]) FR. FICHTER u. K. HUMPERT, Helv. chim. Acta **9** (1926) 602. [2]) E. MÜLLER, Z. Elektrochem. **10** (1904) 776. [3]) Dieses Verhalten wäre einer experimentellen Prüfung zugänglich. [4]) a) F. FOERSTER und A. FRIESNER, Z. physik. Chem. **47** (1904) 659; Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 2515; Elektrochemie wässeriger Lösungen. 3. Aufl. 814. b) A. FRIESNER, Z. Elektrochem. **10** (1904) 265. c) S. GLASSTONE und A. HICKLING, J. chem. Soc. London **135** (1933) 829. d) J. A. V. BUTLER und W. M. LESLIE, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 435. e) WALKER und WEISS, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1011.

und deren Salze führt zu Dithionsäure und Schwefelsäure bei Anodenpotentialen (0·3 bis 0·6 Volt), welche noch unterhalb des reversiblen Sauerstoffpotentials liegen. In Lösungen $p_H \approx 1$ und $p_H \approx 9$ bildet sich letztere Säure fast ausschließlich, im Gebiet $p_H \approx 7$ Dithionsäure neben Schwefelsäure. Für die anodischen Reaktionen wäre auch hier folgender Weg möglich:

$$Na_2SO_3 + OH \rightarrow NaOH + NaSO_3$$
$$2\,NaSO_3 = Na_2S_2O_6$$
$$H_2SO_3 + OH = HSO_3 + H_2O$$
$$2\,HSO_3 = H_2S_2O_6$$
$$HSO_3 + OH = H_2SO_4.$$

Auch Entladung der Sulfitionen wäre möglich, eine Entscheidung läßt sich nicht treffen. Es ist nach den angeführten Arbeiten dieser Reaktionsmechanismus nicht unmöglich, obgleich im einzelnen gewiß Zweifel bestehen können.

Anodische Vorpolarisation steigert Dithionatbildung a), dies entspricht den (S. 15) entwickelten Gesichtspunkten. J. A. V. Butler und W. M. Leslie d) glauben (bei allerdings sehr kleinen Stromstärken 10^{-5} A) eine direkte Entladung annehmen zu müssen. Nach A. Friesner b) ist die Dithionatbildung unabhängig von der Sulfitkonzentration, was vorerst nicht verständlich ist. Solange (wie es in diesen Untersuchungen der Fall ist) keine Sauerstoffentwicklung vorliegt, muß jedoch (S. 21) die Geschwindigkeit der Oxydation in bezug auf eine bestimmte Molekelart von der Konzentration überhaupt unabhängig sein. Es ist demnach die Dithionatbildung an eine bestimmte Molekelart im System der Sulfitlösung geknüpft.

c) Die Oxydation von Natriumthiosulfat.

Diese ist von C. J. Tatscher[1]) schon vor langer Zeit studiert worden. Es zeigt die gründliche Untersuchung, daß die Oxydation sicher nicht gemäß dem Entladungsvorgang

$$2\,S_2O_3^{2-} + 2\oplus \rightarrow S_2O_6^{2-}$$

vor sich geht, sondern der Sauerstoff (also Hydroxyl) für das Zustandekommen der Tetrathionatbildung unbedingt notwendig ist. So erfährt auch dieser Vorgang wie der eben besprochene bei der Dithionatbildung eine gleich nun noch mehr berechtigte Erklärung.

---

[1]) C. J. Tatscher, Z. physik. Chem. 47 (1904) 662.

d) Oxydation aliphatischer Säuren und Estersäuren.

Die KOLBE-Synthese, die Herstellung von Äthan an der Anode aus Acetaten und die anodische Oxydation anderer organischer Säuren sind besonders typische Beispiele, an welchen man die Reaktion des Hydroxyls studieren kann. Wir verdanken es besonders F. FICHTER[1]) und seinen Schülern, die in sehr eingehender Weise eine Fülle von Tatsachen über den Verlauf anodischer Oxydation erbrachten. Die elektrolytische Oxydation wird an den verschiedenen organischen Säuren ausgeführt. Es wird dann versucht, die erhaltenen Produkte nun durch eine rein chemische Oxydation mit geeigneten Oxydationsmitteln nachzumachen, was natürlich erst diese Synthese als Oxydationsvorgang kennzeichnet. Ganz besonders werden Oxydationsmittel verwendet, welche nach unser Ansicht direkt Hydroxyl liefern, also besonders Hydroperoxyd und Fluor. Persulfate und Natriumacetat liefert sofort in einem Verlauf die KOLBE-Reaktion.

$$2CH_3COONa + Na_2S_2O_8 = 2Na_2SO_4 + CH_3COO$$
$$2CH_3COO = 2CO_2 + C_2H_6.$$

Mit Fluor läßt sich entsprechend S. 9 glatt in einem Vorgang die KOLBE-Reaktion nachmachen[2]).

Der Reaktionsmechanismus der Oxydation ist durch diese Untersuchungen natürlich noch nicht festgelegt und F. FICHTER hat selbst zu diesen Vorstellungen entwickelt, welche sich mit den hier vorzubringenden allerdings nur teilweise decken.

Entsprechend der entwickelten Anschauung wird die anodische Oxydation der Essigsäure in wässeriger Lösung und der Malonsäure nach dem folgenden Bilde vor sich gehen:

Nur die hauptsächlichsten Reaktionsprodukte sind berücksichtigt.

a) KOLBE-Reaktion:

$$CH_3COONa + OH \rightarrow CH_3COO + NaOH$$
$$\downarrow$$
$$-CH_3 + CO_2$$

Polym. → C_2H_6

$$\left.\begin{array}{c} | \\ \overline{+OH} \\ \downarrow \\ CH_3OH \end{array}\right\}$$ HOFER-MOEST-Reaktion

[1]) F. FICHTER, J. Soc. chem. Ind. Japan 48 (1929) 347 und die zahlreichen Arbeiten mit Schülern, enthalten in Helv. chim. Acta. [2]) F. FICHTER und K. HUMPERT, Helv. chim. Acta 9 (1926) 692.

b) A. Crum-Brown-J. Walker-Reaktion:

$$\begin{array}{c} COOK \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOR \end{array} + OH \longrightarrow \begin{array}{c} COO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOR \end{array} + KOH$$

$$\downarrow$$

$$\begin{array}{c} -CH_2 \\ | \\ COOR \end{array} + CO_2$$

$$\text{Polym.} \longrightarrow \begin{array}{c} COOR \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOR \end{array}$$

$$\begin{array}{c} -CH_2 \\ | \\ COOR \end{array} + OH \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ COOR \end{array} \xrightarrow{\text{Oxyd.}} \begin{array}{c} CHO \\ | \\ COOR \end{array}$$

Glyoxalsäureester[1])

In diesem Reaktionsbilde können noch zwei mögliche Variationen vorkommen. a) Es können zwei Säureradikale zusammentreten und so Diacidylperoxyde bilden[2]), die dann weiter zerfallen:

$$2\begin{pmatrix} COO \\ | \\ CH_3 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{array}{c} OOC-CH_3 \\ | \\ OOC-CH_3 \end{array} \longrightarrow 2\,CO_2 + C_2H_6\,;$$

$$2\,(OOCCH_2COOR) \longrightarrow \begin{array}{c} OOC-CH_2-COOR \\ | \\ OOC-CH_2-COOR \end{array} \longrightarrow 2\,CO_2 \quad \begin{array}{c} CH_2-COOR \\ | \\ CH_2-COOR \end{array}$$

b) Auch Bildung von Persäuren $RCOO + OH \rightarrow RCOO \cdot OH$ wäre möglich[1]), die dann zerfallen und zu den Produkten der Hofer- und Moest-Reaktion führen.

Chemisch gelingt in wässeriger Lösung die Herstellung der Persäuren sowohl aus dem Säureanhydrid, als aus den Säuren direkt, stets durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. Aus diesen tritt das Hydroxyl in die Säure über die Gleichgewichtsreaktion $H_2O_2 \rightleftarrows 2OH$ ein (siehe S. 33). Ebenso werden die Per-

---

[1]) Glyoxalsäure läßt sich nicht durch direkte Einwirkung von konzentriertem Hydroperoxyd auf Malonsäure herstellen. Dies gelingt aber durch Oxydation mit Persulfat. Es sieht so aus, als ob dieses deshalb befähigt ist, die Oxydation so zu führen, wie es bei der anodischen Oxydation der Fall ist, weil die ständige OH-Konzentration, die durch die langsame Verseifung $H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 2OH$ entsteht, entsprechend klein ist. [2]) Über die Bildung in wasserfreiem Lösungsmittel (siehe nächste Seite): S. Glasstone und A. Hickling, J. chem. Soc. London **149** (1936) 820. [3]) F. Fichter und Krummenacher, Helv. chim. Acta 1 (1918) 146.

oxyde der Säuren durch Einwirkung von Hydroperoxyd (über Ba_2O_2, $K_2S_2O_8$) hergestellt. Aus diesem lassen sich sekundär durch Zersetzung die Produkte der KOLBE-Reaktion gewinnen (F. FICHTER).

Es ist bis jetzt keine Persäure als Zwischenprodukt der anodischen Oxydation beschrieben, hingegen gelang es in zwei Fällen bereits Diacidyl-peroxyd und daneben kleine Mengen Persäuren zu fassen, und zwar bei der Oxydation von Kaliumcapronat[1]) und Adipinsäure-Monoäthylester[2]). Ob die Oxydation über die Persäuren oder über die Peroxysäuren verläuft, ist im vornherein nicht leicht zu entscheiden, erstere liefern Alkohol, letztere Kohlenwasserstoffe.

Die KOLBE-Synthese ist in wasserfreien Lösungsmitteln ebenfalls durchführbar[3]). Da hier kein Hydroxyl entladen werden kann, muß die KOLBE-Reaktion direkt bei Verwendung von Essigsäure über das entladene CH_3COO gehen, unabhängig davon, ob Acetat oder freie Säure verwendet wird. In wasserfreien Lösungsmitteln kann sich kein Methylalkohol bilden, dazu wäre ebenfalls ein freies Hydroxyl notwendig. Man bemerkt nach dem Reaktionsbilde der Oxydation der Fettsäuren, daß im allgemeinen mehrere Produkte durch das Hydroxyl als Reaktionspartner entstehen können. Es ist daher nach dem oben entwickelten Gründen zu erwarten, daß die Produkte der Oxydation von der Konzentration abhängig werden, was auch tatsächlich der Fall ist. Das Ausmaß der erhaltenen Endprodukte hängt natürlich dann noch von vielen anderen Bedingungen ab, die nicht im vorhinein angegeben werden können. Es wird neben der Konzentration allenfalls das p_H der Lösung, der Zustand der Elektrode, die Temperatur usw. maßgebend sein. Jedenfalls, steigt die Ausbeute in der einen Richtung, dann wird die andere entsprechend sich vermindern. In stark alkalischer Lösung bildet sich z. B. bei der KOLBE-Reaktion fast gar kein Äthan, hingegen ist die Bildung des Methylalkohols (die H. HOFER und M. MOEST-Reaktion) entsprechend hoch. Da Methylalkoholbildung proportional $(OH)^2$ verläuft, ist es verständlich, daß, wie gefunden wird, anodisch vorpolarisiertes Platin (siehe S. 12) die Oxydation in stark konzentrierter Lösung ganz in die Richtung zu Methanol ablenkt. Dieses Verhalten gilt allgemein für Oxydationen der verschiedensten aliphatischen Säuren und Säureester. Die Methanolbildung kann zur vollständigen Verbrennung des Acetates Veranlassung geben. Wenn man durch Zusatz von Fluor-

---

[1]) F. FICHTER und R. ZUMBRUNN, Helv. chim. Acta **10** (1927) 869.

[2]) F. FICHTER und H. BUESS, Helv. chim. Acta **18** (1935) 445.

[3]) F. FICHTER und R. E. MEYER, Helv. chim. Acta **16** (1933) 1408. S. GLASSTONE und H. HICKLING, J. chem. Soc. London **149** (1936) 820 u. a.

kalium zum Elektrolyten die OH-Konzentration besonders hoch hält, tritt dies auch tatsächlich ein[1]).

A. Hickling, A. Glasston, Gross, J. Westwood, kamen neuerdings in einer Reihe von Abhandlungen[2]) auf die Oxydation organischer Säuren an der Anode zurück. Nach ihrer Ansicht vollziehen sich die Oxydationen über das primär gebildete Hydroperoxyd. Ihr hauptsächlichstes Argument dafür ist, daß alle Stoffe, welche Hydroperoxyd zerstören oder schonen, auch die Ausbeute herabsetzen, bzw. ganz verhindern oder fördern.

Genannte Autoren haben auch andere anodische Reaktionen ($Cr \rightarrow CrO_4$; $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$) untersucht und ihre Ergebnisse dahin bestätigt. Mangan- und Bleisalze, welche besonders stark die Kolbe-Reaktion negativ beeinflussen, bilden an der Anode Peroxydniederschläge. Von unseren Grundgleichungen (S. 9, 10) abweichend, entstehen an der Anode Vorgänge, die wir im einzelnen nicht behandelt haben. Doch kann man verstehen, daß nun die, für die Oxydation nach unserer Ansicht entscheidende, stationäre Hydroxylkonzentration, wenn nicht vollständig, so doch weitgehend absinkt, wodurch (S. 22) ein entsprechender Rückgang der Oxydation entsteht. Eine Oxydationswirkung des Hydroperoxydes ist in einem größeren Ausmaße in der unmittelbaren Anoden-Umgebung kaum möglich. Seine momentane Konzentration kann nach den Ausführungen (S. 18) nur sehr klein sein.

13. Das monomere Verhalten des Persulfates und des Hydroperoxydes.

a) Kaliumpersulfat und Hydroperoxyd.

Diese Reaktion ist von J. A. N. Friend[3]) studiert worden. Der Autor nimmt an, daß sich dabei direkt Sulfat bildet, und daß ihre Ordnung monomolekular ist. Die Reaktion zwischen Persulfat und Hydroperoxyd muß indessen über Caro-Säure führen[4]). Wie gleich gezeigt wird, dürfte ihre Ordnung auch nicht monomolekular sein, sondern einem anderen Gesetze folgen[5]). Die Bruttoreaktion ist entsprechend der Gleichung, wenn Sulfat als Endprodukt entsteht,

$$K_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2\,KHSO_4 + O_2.$$

Sie wird aber nach folgenden Teilreaktionen verlaufen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad K_2S_2O_8 \rightleftarrows 2\,KSO_4, \\ &\text{b)} \quad H_2O_2 \rightleftarrows 2\,OH, \\ &\text{c)} \quad KSO_4 + OH = KHSO_5. \end{aligned}\right\} \qquad (46)$$

---

[1]) F. Fichter und Humpert, Helv. chim. Acta **9** (1927) 692. [2]) A. Hickling und J. Westwood, J. chem. Soc. London **1938**, 1039. Hier das Verzeichnis der vorhergegangenen über eine Reihe von Jahren sich erstreckenden Arbeiten. [3]) J. A. N. Friend, J. chem. Soc. London **89** (1906) 1092. [4]) Über den quantitativen Verlauf in dieser Richtung siehe J. d'Ans und W. Friedrich, Z. anorg. allg. Chem. **73** (1912) 354. [5]) Siehe dazu die Bemerkung: H. Palme, Z. anorg. allg. Chem. **112** (1920) 127.

Man hat die Gleichgewichte:

$$K_1 = \frac{[KSO_4]^2}{[K_2S_2O_8]} \qquad K_2 = \frac{[OH]^2}{[H_2O_2]}.$$

Nach den vorliegenden Messungen über das Molekulargewicht der Persulfate (und der Perschwefelsäure) ist es sicher, daß die Konzentration an KSO_4-Molekel sehr klein sein wird, auch dürften diese keine merkliche elektrolytische Dissoziation erfahren. Es ergibt sich deshalb sofort, wenn die Gleichgewichtseinstellungen einschließlich der elektrolytischen Dissoziation des Kaliumpersulfates sehr rasch erfolgen, daß die folgende Gleichung bestehen wird:

$$-\frac{d[K_2S_2O_8]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k'\sqrt{[H_2O_2]}[K_2S_2O_8]. \qquad (47)$$

Man sieht, daß keine monomolekulare Reaktion vorliegt. Die von Friend angegebenen experimentellen Daten kann man jedoch nachträglich zu einer, wenn auch nicht exakten, Prüfung dieser Gleichung verwerten. Wir wollen sie so scharf als möglich durchführen, indem man nicht die integrierte Gleichung verwendet, sondern mit Mittelwerten für je zwei aufeinanderfolgende Beobachtungen rechnet. D. h., wir verwenden die Beziehung:

$$\frac{\Delta x}{\sqrt{[A-x]_m}[B-x]_m \Delta t} = k'.$$

Versuche Friend Serie III: Konzentration in cm³, $^1/_{50}$ norm. $KMnO_4$-Lösung. Zeit t in Stunden $A=[H_2O_2]=B=[H_2S_2O_8]=14\cdot7$ cm³ in 2 cm³-Lösung. Temperatur 25° C.

t	0	1	2	3·5	4·5	6	8
$A-x$	14·7	14·0	13·2	12·0	11·4	10·4	9·2
Δx	—	0·7	0·8	1·2	0·6	1·0	1·2
k'	—	(0·0129)	0·0159	0·0199	0·0150	0·0185	0·0195

Verwendetes Mittel $k'=0\cdot018$

Man kann die so gefundene Konstante k' benützen, um noch andere Versuchsserien zu prüfen. Wir berechnen

$$(\Delta x/\Delta t)_{\text{ber.}} = 0\cdot018\ \sqrt{[A-x]_m}[B-x]_m.$$

Serie IV: Angaben gleich wie oben:

t	0	4	8	15	21
$A-x$	26·1	23·8	22·1	20·1	19·5
$B-x$	8·1	5·8	4·1	2·3	1·5
$(\Delta x/\Delta t)_{\text{gef.}}$	—	0·57	0·42	0·26	0·11
$(\Delta x/\Delta t)_{\text{ber.}}$	—	0·62	0·45	0·26	0·15

Serie V: Angaben gleich wie oben:

t	0	4	8	15	21
$A-x$	18·9	16·8	15·3	13·4	12·5
$B-x$	8·1	6·0	4·5	2·6	1·7
$(\Delta x/\Delta t)_{\text{gef.}}$	—	0·52	0·37	0·27	0·15
$(\Delta x/\Delta t)_{\text{ber.}}$	—	0·53	0·37	0·24	0·13

Man sieht, die Übereinstimmung ist so gut, wie sie nur sein kann.

b) Kaliumpersulfat und Kaliumjodid.

Von TH. S. PRICE[1]) ist der Ablauf des Vorganges

$$K_2S_2O_8 + 2\,KJ = 2\,K_2SO_4 + J_2$$

untersucht worden. Er vollzieht sich nach dem Gesetz zweiter und nicht wie zu erwarten dritter Ordnung. Nach dem unter a) dieses Abschnittes angegebenen Ausführungen, rasche Gleichgewichtseinstellungen Gleichung (46) a) ist der Mechanismus so zu verstehen, daß der Vorgang[2]) $KSO_4 + KJ = K_2SO_4 + J$ geschwindigkeitsbestimmend sein muß. Damit ergibt sich tatsächlich gemäß der Erfahrung die Reaktion zweiter Ordnung.

Es wäre zu begrüßen, wenn die hier genannten zwei Reaktionstypen eine Prüfung über ein größeres Konzentrationsgebiet unter Berücksichtigung der Aktivitäten und der daraus sich ergebenden schärferen Formulierung der Kinetik erfahren würden.

c) Hydroperoxyd und Jodwasserstoffsäure.

Die Möglichkeit, daß Hydroperoxyd in der monomeren Form reagieren kann, ergibt sich auch aus dem viel untersuchten System $HJ - H_2O_2$.

Folgende Reaktionen liegen vor:

1. $2\,OH + HJ = H_2O + HJO$ Geschwindigkeitskonstante k_1.
2. $HJO + H_2O_2 = HJ + H_2O + O_2$ Geschwindigkeitskonstante k_2.
3. $HJO + HJ \rightleftarrows H_2O + J_2$ Geschwindigkeitskonstante k_3 k_3'.

Unterjodige Säure wird als Zwischenprodukt gebildet. Addiert man Zeile 1 und 2, so bekommt man die Gleichung der vielfach unter-

[1]) TH. S. PRICE, Z. physik. Chem. **27** (1890) 474. Mit dieser Reaktion beschäftigt sich auch P. N. AFANASIEV, Acta phys. chim. U.R.S.S. **6** (1937) 893. Die Ergebnisse beider Autoren stimmen im wesentlichen überein. [2]) Zu gleichem Reaktionstypus gehört die oben S. 30 angegebene Reaktion zwischen Persulfat und Natriumazetat.

suchten Jodkatalyse des Hydroperoxydes (A. A. Noyes 1895, G. Bredig 1903, E. Abel 1908—1928 u. a.):

$$H_2O_2 = H_2O + {}^1/_2 O_2.$$

Demnach folgt, daß die beobachtete Katalyse durch Jodionen auf eine Bildung der unterjodigen Säure nach 1 zurückzuführen ist. Man findet sogleich, daß sich in dem reagierenden System 1 bis 3 eine quasi stationäre HJO-Konzentration ausbilden wird, die durch den Ausdruck

$$[HJO] = \frac{k_1[H_2O_2][HJ] + k_3'[J_2]}{k_3[HJ] + k_2[H_2O_2]} \qquad (48)$$ [1])

gegeben ist. Diese **Schlüsselgleichung** hat E. Abel (1928)[2]) erst nach langjähriger Bearbeitung des genannten Systems aufgestellt. Sie ergibt sich nach Erkenntnis der Hydroperoxydreaktion $H_2O_2 \leftrightarrows 2OH$ man könnte sagen von selbst. Gleich verhält sich die Brom- und Chlorwasserstoffsäure[3]).

---

[1]) $v_1 = k_1'[OH]^2[HJ) = k_1'k_1''[H_2O_2][HJ] = k_1[H_2O_2][HJ]$; $k_1'' = [OH]^2/[H_2O_2]$.

[2]) E. Abel, Z. physikal. Chem. **136** (1928) 161.

[3]) A. Livingston und W. C. Bray, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 1251; **47** (1925) 2069. B. Makower und W. C. Bray, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4765.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Hochschule Wien.

Die Wasserstoffüberspannung am Cadmium bei Luftzutritt.

Von

M. Straumanis und **N. Brakšs.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 8. 39.)

Die Wasserstoffüberspannungskurve am Cadmium bei Luftzutritt in 0·1 norm. Schwefelsäure wurde näher untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß die Höhe der Überspannung durch den anwesenden Sauerstoff nur im Gebiete der kleinen Stromdichten herabgedrückt wird. Bei kleinen Stromdichten bis etwa 0·3 mA/cm² ist das gemessene Potential wenigstens teilweise von der Stromdichte nach einer e-Funktion ($\varepsilon = e^{(J - a_1)/b_1}$) abhängig. Erst später, wenn der Sauerstoff zur Oxydation des entwickelten Wasserstoffes nicht mehr ausreicht, biegt die Kurve in eine logarithmische über ($\eta = a + \mathrm{b} \log J$). Es wird versucht, den Einfluß des Sauerstoffes auf das kathodische Potential des Cadmiums qualitativ zu deuten.

Einleitung.

Um Wasserstoff elektrolytisch auf einer Metallkathode zu entwickeln, bedarf man bekanntlich eines negativeren Potentials als im Falle einer reversiblen Wasserstoffelektrode (*Pt*). Das Potential jener stromdurchflossenen Elektrode, gemessen gegen eine Wasserstoffelektrode in demselben Elektrolyten, wird auch als kathodische Überspannung bezeichnet.

Von der großen Zahl der in der Literatur über diese Frage veröffentlichten Arbeiten seien hier nur diejenigen erwähnt, die in engstem Zusammenhang mit dem Titel vorliegender Arbeit stehen. Die Abhängigkeit der Überspannung (η) von der Stromdichte (J) hat zuerst Tafel[1]), zum Teil auf die Ergebnisse der Arbeiten von Jahn, Haber, Russ u. a. sich stützend, formuliert: $\eta = a + b \log J$. Es besteht also ein logarithmischer Zusammenhang zwischen η und J, wobei a und b Konstanten sind. Diese Formel ließ sich gut an die Ergebnisse der Tafelschen Versuche im Arbeitsbereich von 0·0004 bis 0·2 A/cm², in einigen Fällen sogar bis auf $8 \cdot 10^{-5}$ A/cm² herab, anpassen. Wie sich aber das kathodische Potential bei noch geringereren Stromdichten verhält, darauf haben andere Forscher eine Antwort zu geben versucht: So gingen Armstrong und Butler[2]) bis auf

[1]) J. Tafel, Z. physik. Chem. **50** (1905) 641. [2]) Armstrong und Butler, Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 379.

Stromdichten von 10^{-7} A herab; weiter fanden VOLMER und WICK, daß die Wasserstoffüberspannung an Edelmetallen (*Pt*, *Ir*, *Au*) im Gebiet der kleinen Stromdichten, etwa ± 10 mV vom reversiblen Potential entfernt, linear ausfällt und erst später bei stärkeren Strömen die Gerade in eine logarithmische Kurve umbiegt[1]). Gearbeitet wird dabei in einer Wasserstoffatmosphäre; auch die Arbeiten TAFELS können hierher gerechnet werden, da er über eine deutlich beobachtbare Wasserstoffentwicklung berichtet. Welch eine Form die Überspannungskurve in einer Wasserstoffatmosphäre annimmt und welch eine bei höheren Stromdichten in einer oxydierenden Atmosphäre, ist somit ziemlich bekannt. Wie diese aber im Bereich der geringen Stromdichten in Gegenwart von Sauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln ausfällt, ist noch nicht eingehend ermittelt worden. Es liegen in dieser Richtung nur einige Arbeiten vor, so von W. J. MÜLLER[2]) und von einem der Verfasser vorliegender Schrift[3]). Die Versuche zeigten durchweg, daß die Überspannung des Wasserstoffes an den Metallen *Cu*, *Pt*, *Ni*, *Al*, *Pb*, *Fe* in Gegenwart von Sauerstoff niedriger ausfällt (Potential edler) als in einer Wasserstoffatmosphäre, dieselben Stromdichten in beiden Fällen vorausgesetzt. Besonders leicht läßt sich das bei kleinen Stromdichten an Kathoden aus edleren Metallen (*Pt*, *Cu*, *Ni*, *Fe*) feststellen. Zur weiteren Aufklärung der Frage soll hier über die Stromdichteüberspannungskurve am Cadmium bei freiem Luftzutritt berichtet werden, einem Umstande, dem eine gewisse Bedeutung bei Korrosionsproblemen zukommt und dem noch nicht genügende Beachtung geschenkt worden ist.

Die experimentelle Durchführung.

Die Versuche wurden mit Hilfe eines *Zn*—*Cd*-Elementes in einer Anordnung durchgeführt, die schon früher beschrieben worden ist[4]). Der Unterschied bestand nur darin, daß statt des hermetisch geschlossenen Reaktionsgefäßes ein offenes, um freieren Zutritt der Luft zu gewähren, gebraucht wurde. Durch Änderung des Widerstandes in der äußeren Kette konnte die Stromdichte und zugleich auch das kathodische Potential geändert werden. Bekanntlich ändert

---

[1]) M. VOLMER und H. WICK, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 429. [2]) W. J. MÜLLER und K. KONOPICKY, Z. Elektrochem. **34** (1928) 840. [3]) M. STRAUMANIS, Korros. u. Metallschutz **12** (1936) 148. [4]) M. STRAUMANIS, Korros. u. Metallschutz **12** (1936) 148. M. CENTNERSZWER und M. STRAUMANIS, Z. physik. Chem. **128** (1927) 369.

sich unter diesen Umständen bei den gebrauchten kleinen Strömen das anodische Potential nur sehr wenig [1]). Die Potentialmessung wurde mit Hilfe der Kompensationsmethode gegen eine *n*-Kalomelelektrode unter Zwischenschaltung von 3·5 norm. Kaliumchlorid durchgeführt. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer und als Elektrolyt 0·1 norm. Schwefelsäure, die während der Versuche mit einem Rührer, dessen Umdrehungszahl etwa 200 in der Minute betrug, gleichmäßig durchgerührt wurde. Als Elektroden kamen 2×1 cm große *Zn*- und *Cd*-Platten zur Verwendung, deren übrigen Flächen mit Wachs abgedeckt waren. Die Platten befanden sich in einem Abstand von 2 cm voneinander. Später wurde den Elektroden die Form von Rundplatten mit einer aktiven Fläche von 3 cm² gegeben; diese konnten in einem beliebigen Abstand bis 5 cm voneinander eingestellt werden. Das Elektrodenpaar ist in der Fig. 1 zu sehen.

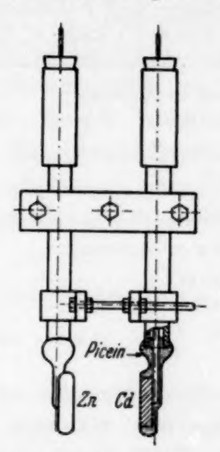


Fig. 1. *Zn*—*Cd*-Element mit einstellbarem Abstand. Aktive Fläche der Elektroden je 2 cm².

Vor jedem Versuch wurde die *Cd*- mit HNO_3, die *Zn*-Elektrode mit *HCl* oder HNO_3 geätzt.

Die Ergebnisse der Versuche.

Um jetzt festzustellen, ob auch beim *Cd* in einer Wasserstoff- und Sauerstoffatmosphäre bei der kathodischen Wasserstoffentwicklung und denselben Stromdichten sich verschiedene Potentiale einstellen, wurden durchs zunächst abschließbare Reaktionsgefäß nacheinander Wasserstoff und Luft geleitet und die kathodischen Potentiale gemessen. Unter solchen Umständen hatte schon früher Tödt beobachtet, daß die Reststromstärke zunimmt, falls ins Reaktionsgefäß Sauerstoff eingeleitet wurde, hat sich aber für die Potentialänderungen an den Elektroden nicht interessiert [2]). Die von uns erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus den Zahlen ist zu ersehen, daß das kathodische Potential (*Cd*) in starkem Maße von der Anwesenheit oder Abwesenheit des Sauer-

[1]) M. Straumanis, Korros. u. Metallschutz **12** (1936) 148. [2]) F. Tödt, Z. Elektrochem. **34** (1928) 586.

Tabelle 1. Das kathodische Potential des *Cd* im über ein Milliamperemeter (50 Ω) geschlossenen Element *Zn—Cd*, in einer Wasserstoffatmosphäre und bei Luftzutritt. Abstand der Elektroden 2 cm, deren Oberfläche je 2 cm²; 0·1 norm. H_2SO_4. Potentiale reduziert auf die Normalwasserstoffelektrode.

Zeit in Minuten	60	65	70	73[1]	74[1]	82	85
H_2, mV	— 720	719	720	724	725	721	719
Luft, mV	—	—	—	—	—	—	—
mA	0·06	0·05	0·05	—	—	0·06	0·06

Zeit in Minuten	120	125	130	135	137[2]	145[2]	150
H_2, mV	—	—	—	—	—	—	—
Luft, mV	— 663	669	669	670	684	686	666
mA	0·78	0·78	0·80	0·80	0·64	0·60	0·82

stoffes abhängig ist: in einer Wasserstoffatmosphäre wird es viel negativer, während das Potential des Zinks sich fast nicht ändert. Die EMK des Elementes ist deshalb so gering, daß nur ein sehr kleiner Strom fließt. Die Versuche im Wasserstoff wurden deshalb nicht mehr fortgesetzt, sondern nur die bei Luftzutritt, da hier, wie ersichtlich, wenigstens ein zehnmal größerer Strom zu erhalten ist und die Potentialänderungen des *Cd* sicher gemessen werden können. Der Anwesenheit von Sauerstoff ist auch die bekannte Erscheinung zu verdanken, daß im Augenblick des Einschließens des Stromes im Milliamperemeter ein starker Ausschlag beobachtet wird, der mit dem Verbrauch des Sauerstoffes an der Kathode zurückgeht. Bei kleineren äußeren Widerständen, wo der Verbrauch des Sauerstoffes groß ist, hängt die Zufuhr des gelösten Gases von allerlei Zufälligkeiten beim Rühren des Elektrolyten ab, der erhaltene Strom ist deshalb starken Schwankungen unterworfen, in unseren Versuchen von 0·02 bis 0·05 mA. Wird dagegen durch Einschalten eines größeren äußeren Widerstandes die Stromstärke vermindert, so reicht der vorhandene Sauerstoff zur Oxydation des Wasserstoffes schon aus, und die Schwankungen der Stromstärke sind deshalb viel geringer. Diese Schwankungen sind als eine Folge der Schwankungen des kathodischen Potentials, hervorgerufen durch die verschiedene Konzentration des Sauerstoffes in der Grenzschicht der Kathode, aufzufassen, da sich das Potential der Anode nur sehr wenig unter diesen Umständen ändert.

---

[1]) Element kurz geschlossen. [2]) Gasstrom vermindert.

Zur Feststellung der Größe dieses Sauerstoffeinflusses aufs Potential des Cadmiums in 0·1 norm. Schwefelsäure wurde das Potential der Cadmiumelektrode im Element *Zn—Cd* (Fig. 1) in Abhängigkeit von der Stromstärke bei Luftzutritt gemessen, da anzunehmen war, daß die Konzentration des Sauerstoffes in der Grenzschicht um so geringer sein wird, je höher die Stromdichte ist. Durch Änderung des Widerstandes der äußeren Kette konnten die verschiedensten Stromstärken erhalten werden. Als Resultat der Messungen sind hier in Fig. 2 einige kathodische Kurven wiedergegeben. Die Versuche

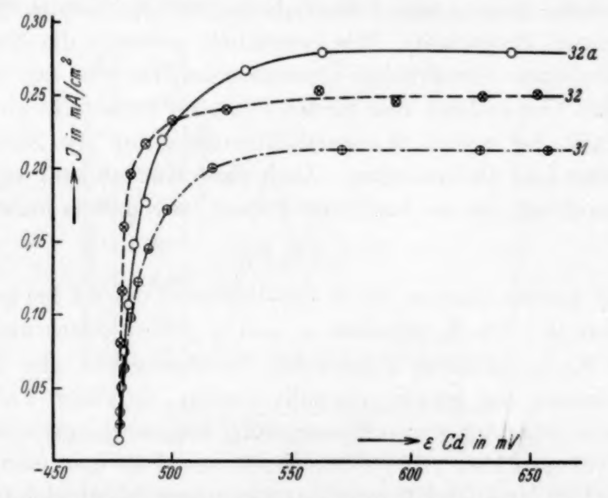


Fig. 2. Stromdichte-Spannungskurve des Cadmiums bei geringer Stromdichte und Luftzutritt. Umdrehungen des Rührers 200 in der Minute.

zeigten, daß es schwer fällt, die Stromdichte-Potentialkurven vollständig zu reproduzieren. Es ist das auch verständlich, da der Verlauf der Kurven durch verschiedene, schwer definierbare Umstände beeinflußt wird. Andererseits stellte es sich heraus, daß der Charakter der Kurven derselbe bleibt, dessen ungeachtet, wie die Kathode z. B. vor dem Versuche mit Säuren bearbeitet wurde, wie groß der Abstand zwischen den Elektroden war und wie die Kurven — mit steigender oder fallender Stromstärke — aufgenommen wurden. So wurde die Kurve 31 mit einer *Cd*-Elektrode erhalten, deren Oberfläche vorher mit Salpetersäure (1 : 3) bis zur Sichtbarkeit des kristallinen Aufbaues der Elektrode geätzt worden war; die Kurve wurde dabei mit steigender Stromdichte aufgenommen. Im Versuch 32 wurden beide

Elektroden mit Salpetersäure (1 : 1) geätzt, dann das Element in kurzgeschlossenem Zustande 1 Stunde stehengelassen. Die Aufnahme erfolgte mit fallender Stromdichte. Kurve 32a stellt die Fortsetzung des vorhergehenden Versuches dar, nur wurde mit steigender Stromdichte gearbeitet.

Die Kurven der Fig. 2 zeigen, daß im Gebiet der kleinen Stromdichten bis etwa 0·2 mA/cm² das Potential der Elektrode wenig von der Stromdichte abhängt; das Umgekehrte tritt aber bei Stromdichten oberhalb 0·2 mA ein, wo schon eine kleine Zunahme der Stromdichte einen starken Sprung des Potentials hervorruft (Gebiet der stark schwankenden Potentiale). Wie ersichtlich, erinnern die Kurven an die gewöhnlichen Stromdichte-Überspannungskurven, nur mit dem prinzipiellen Unterschied, daß die Koordinaten vertauscht sind: dort, wo im Falle der reinen Wasserstoffüberspannung die Stromdichte liegt, kommt hier die Spannung. Auch diese Kurven sind logarithmischen Charakters, da sie durch die Formel, wenigstens teilweise,

$$J = a_1 + b_2 \log \varepsilon$$

dargestellt werden können, wo ε das Potential des *Cd* bei gegebener Stromdichte ist. Die Konstanten a_1 und b_2 gelten jedoch niemals für die ganze Kurve, sondern müssen für deren größeren oder kleineren Bereiche immer von neuem angepaßt werden. In vielen Fällen wird Ähnliches auch bei den reinen Wasserstoff-Überspannungskurven beobachtet. Will man aber ε aus J berechnen, so erhält man eine e-Funktion: $\varepsilon = e^{(J - a_1)/b_1}$. Auch Hysteresiserscheinungen lassen sich in Gegenwart von Sauerstoff feststellen: Man erhält nämlich $J - \varepsilon$-Kurven verschiedener Höhe, je nachdem, ob die Potentialmessungen mit steigender oder fallender Stromstärke durchgeführt werden.

Es entsteht zuletzt die Frage, in welchem Zusammenhange sich die hier beschriebenen Kurven zu denen der reinen Wasserstoffüberspannung befinden, ob jene in diese bei höheren Stromdichten umbiegen? Da das Element *Zn—Cd* nicht imstande ist einen größeren Strom zu liefern, so wurde dieser mit Hilfe einer äußerlich angelegten Stromquelle erzwungen, indem die *Cd*-Elektrode mit dem negativen, das Zink dagegen mit dem positiven Pol eines Akkumulators verbunden wurde. Auf diese Weise konnte die erhaltene kathodische Kurve jetzt mit Hilfe der Hilfsstromquelle fortgesetzt werden. Die erhaltenen Resultate sind in der Fig. 3 graphisch dargestellt. Tatsächlich biegt die anfangs erhaltene Kurve a in die Wasserstoffüber-

spannungskurve b über, obgleich der Versuch in Gegenwart von Sauerstoff erfolgte. Die Kurve a ist in der Zeichnung noch in vergrößertem Maßstabe dargestellt.

Über das Zustandekommen dieses Kurventeiles, der den Anfang der Überspannungskurve in Gegenwart von Sauerstoff bildet, kann folgendes gesagt werden: Da die Wasserstoffüberspannung an einem Metall um so negativer ausfällt, je höher die Stromdichte ist, so muß umgekehrt der Sauerstoff, durch dessen Anwesenheit bei gegebener Stromdichte die Wasserstoffentwicklung vermindert wird, eine niedrigere Überspannung hervorrufen. Besonders empfindlich in dieser

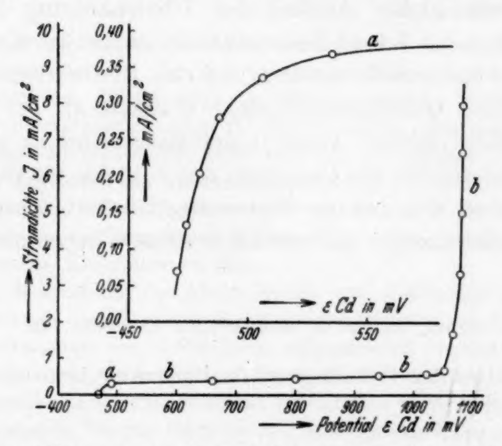


Fig. 3. Wasserstoff-Überspannungskurven bei niedriger (*a*) und bei hoher Stromdichte (*b*) in Gegenwart von Sauerstoff.

Hinsicht ist jedoch nur der Teil der Kurve, der fast parallel der Abszisse verläuft, also bei kleinen Stromdichten. Die Verminderung der Wasserstoffentwicklung durch Oxydation erfolgt offenbar folgendermaßen:

$$2\,H + O = H_2O \text{ oder auch } 2\,H^+ + 2\,\Theta + O = H_2O.$$

Ist die Stromdichte so gering, daß sämtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydiert werden kann, so mißt man den niedrigsten Punkt der Überspannungskurve. Das kathodische Potential vermindert sich weiter nicht wesentlich, bis in der Grenzschicht genügend Sauerstoff vorhanden ist, deshalb der langsame Anstieg der Kurve mit steigender Stromdichte. Der Anstieg erfolgt aber rasch, indem die Kurve a in die Kurve b umbiegt, sobald sich der Sauerstoffmangel bemerkbar macht.

Da der Sauerstoff in die Grenzschicht durch Diffusion gelangt, so beeinflussen im Übergangsgebiet a bis b (Fig. 3) alle die Umstände das kathodische Potential sehr stark, die eine Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit in der Grenzschicht hervorrufen. Hierher gehört z. B. das Rühren. Auch die Konzentration des Sauerstoffes ist von Bedeutung.

Es ist aber zu erwarten, daß das kathodische Metall selbst die Geschwindigkeit der obigen Oxydationsreaktion beeinflussen wird. Die katalytische Wirksamkeit des Metalles ließe sich in diesem Falle angeben, wenn man die Zahl der Milliampere abschätzt, durch die noch kein wesentlicher Anstieg der Überspannung hervorgerufen wird, also durch die Länge des steilen Anfanges der Kurven. Schon früher konnte festgestellt werden, daß das Platin ziemlich aktiv ist, da an ihm (pro Quadratzentimeter) Wasserstoff, der 0·6 mA entspricht, oxydiert werden kann[1]; am Eisen sind es etwa 0·5, am Nickel 0·3 und zuletzt am Cadmium nur 0·15 bis 0·2 mA. Alle diese Tatsachen haben eine gewisse Bedeutung bei der Interpretation von Korrosionserscheinungen und werden in diesem Zusammenhang weiter untersucht.

---

[1] M. Straumanis, Korros. u. Metallschutz 12 (1936) 148.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Gleichgewichte zwischen molekularzerteilter und kolloider Substanz in wässerigen Seifenlösungen.

II. Teil: Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes und die Löslichkeitskurve der Seifen[1]).

Von

Joachim Stauff.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 39.)

Um die Abhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen kolloider und molekulardisperser Substanz von der Temperatur festzustellen, wurden die „kritischen Konzentrationen" von *Na*-Palmitat als charakteristische Größen des Gleichgewichtes bei Temperaturen zwischen 25° und 90° durch Aufnahme der Hydrolysekurven bestimmt. Es stellte sich dabei eine nur geringfügige Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des molekulardispersen Anteils mit steigender Temperatur heraus. Durch die Hydrolysekurven konnte gleichfalls die Löslichkeitskurve des *Na*-Palmitats bis zur Temperatur T_m ermittelt werden, bei der die Löslichkeit gleich der kritischen Konzentration wird.

Durch die Feststellung der Abscheidungs- und Auflösungstemperaturen von *Na*-Palmitatlösungen verschiedener Konzentration konnte eine Löslichkeitskurve bis zu Konzentrationen von 1 Mol/Liter aufgenommen werden. Die anormale Form der Löslichkeitskurve konnte auf den Einfluß des Gleichgewichtes zwischen kolloider und molekulardisperser Substanz befriedigend zurückgeführt werden. Die sich hieraus ergebende Theorie führt zu den Aktivitätskoeffizienten der *Na*-Ionen von *Na*-Palmitatlösungen verschiedener Konzentrationen.

Es werden weiterhin die Werte für T_m von *Na*-Stearat und *Na*-Myristat angegeben und die Abhängigkeit dieser Größe von der Kohlenstoffatomzahl der Seifen formelmäßig erörtert.

Einleitung.

Für die Kenntnis des Gleichgewichtes zwischen molekular- und kolloidzerteilter Substanz in wässerigen Seifenlösungen ist es erforderlich, die Anteile der Gleichgewichtsteilnehmer in Abhängigkeit von verschiedenen Variablen festzulegen. Im I. Teil dieser Arbeit, die im folgenden mit (I) bezeichnet werden soll, wurde gezeigt, wie in Lösungen von fettsauren Salzen durch Messung der Hydroxylionenkonzentration die Anteile der molekulardispersen Substanz bestimmt werden können. Auf diese Weise wurde die Abhängigkeit dieser Anteile von der Konzentration bei verschiedenen fettsauren Salzen bestimmt.

---

[1]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 55.

Zur Beschreibung des Gleichgewichtes erwies es sich als zweckmäßig, den von DAVIES und BURY[1]) geprägten Begriff der „Kritischen Konzentration der Micellbildung“ zu verwenden. Da sich das Gleichgewicht nur wenig von einem heterogenen Gleichgewicht unterscheidet, ist es am zweckmäßigsten, das fragliche System als heterogen zu betrachten, wobei aber die Heterogenität einen Idealfall darstellen soll. In Anlehnung an die Behandlungsweise eines realen Gases oder einer realen Lösung soll dann das Abweichen von diesem Idealfall durch eine Abweichungsfunktion beschrieben werden.

Die Löslichkeit l_m der molekularzerteilten Substanz wird dann nach (I) durch folgende Gleichung dargestellt:

$$l_m = c_k \cdot \varphi(c). \tag{1}$$

Darin bedeutet c_k die kritische Konzentration. Wie in (I) gezeigt werden konnte, ist $\varphi(c)$ im Gebiet nicht allzu hoher Konzentrationen praktisch zu vernachlässigen, so daß die Konzentration der molekulargelösten Substanz durch die leicht zugängliche Größe c_k bestimmt werden kann.

In vorliegender Abhandlung soll nun etwas über den Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht mitgeteilt werden.

Auf Grund von osmotischen und Leitfähigkeitsmessungen an Seifenlösungen schlossen McBAIN und SALMON[2]) auf eine starke Verschiebung des Gleichgewichts mit zunehmender Temperatur zugunsten des molekulargelösten Anteils. Diese Ansicht findet man auch in den meisten zusammenfassenden Abhandlungen über Seifenkolloide vertreten[3]). Die Messung der Temperaturabhängigkeit der kritischen Konzentration kann darüber eindeutige Aufklärung geben.

Eine andere, mit der Frage des zu untersuchenden Gleichgewichtes unmittelbar zusammenhängende Frage, ist die der abnormen Löslichkeitskurve[4]) der Seifen.

Es ist seit den Untersuchungen von KRAFFT und WIGLOW[5]) bekannt, daß sich die Seifen aus ihren Lösungen verschiedenster Konzentrationen innerhalb eines engen Temperaturgebietes nahe dem

---

[1]) D. G. DAVIES und CH. R. BURY, J. chem. Soc. London **1930**, 2263. [2]) J. W. McBAIN und C. S. SALMON, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 426. [3]) ZSIGMONDY, Lehrbuch der Kolloidchemie, T. 2, Abschn. Seifen. LEDERER, Kolloidchemie der Seifen. PAULI und VALKÓ, Elektrochemie der Kolloide. VALKÓ, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredelung. [4]) Unter „Löslichkeit“ der Seifen soll hierbei immer die stöchiometrische Gesamtlöslichkeit verstanden werden. [5]) KRAFFT und WIGLOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 1596.

Schmelzpunkt der dem Salze zugrunde liegenden Fettsäuren abscheiden. Diese Beobachtung veranlaßte bekanntlich KRAFFT sein sogenanntes „Kristallisationsgesetz der Seifen“ aufzustellen.

Über die Ursachen dieser Erscheinung bestehen vor allem zwei grundsätzlich verschiedene Theorien. Von THIESSEN und EHRLICH[1]) sowie von LAWRENCE[2]) wird die Ansicht vertreten, daß die Ursache in einer Änderung des Verhaltens der festen Substanz zu suchen ist, während MURRAY und HARTLEY[3]) die Erscheinung auf eine Veränderung der Zusammensetzung der Lösung zurückführen. Letzteres müßte unmittelbar mit dem Gleichgewicht zwischen molekular- und kolloidzerteilter Substanz zusammenhängen.

Die Entscheidung in dieser bislang noch nicht vollständig geklärten Frage[4]) sollte daher durch Vergleich der Gleichgewichtslage mit der vollständigen Löslichkeitskurve zu treffen sein.

Hierzu ist die Kenntnis dieser vollständigen Löslichkeitskurven notwendig. Obgleich eine solche Kurve von KAUFEL[5]) für *Na*-Palmitat, -Laurat und -Oleat aufgenommen worden ist, erwies sich eine nochmalige Festlegung der Kurve vor allem bei niederen Konzentrationen als unumgänglich.

Außer der Lösung der beschriebenen Fragestellungen war noch die Erkundung einer für die Löslichkeitskurve der Seifen charakteristischen Größe von Interesse, welche regelmäßige Änderungen aufweist, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome der fettsauren Salze geändert wird.

Zu diesem Zwecke wurden einige (OH^-), T-Kurven von *Na*-Stearat, -Myristat und -Laurat aufgenommen, während sonst die gesamte Untersuchung vorerst am *Na*-Palmitat vorgenommen wurde.

1. Die Hydrolysekurven von *Na*-Palmitat bei Temperaturen zwischen 25° und 90°.

Zur Bestimmung der kritischen Konzentration wurde die in (I) genauer beschriebene Methode der Hydrolysemessung mit der Wasserstoffelektrode angewandt. Die Messungen wurden in einem Konzentrationsbereich von 0·0005 bis 0·1 mol. und in einem Temperatur-

---

[1]) P. A. THIESSEN und E. EHRLICH, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453.
[2]) A. S. C. LAWRENCE, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 183. [3]) R. C. MURRAY und G. S. HARTLEY, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 189. [4]) Vgl. „Colloidal Electrolytes“ a General Discussion of the Faraday Society, S. 199 bis 200.
[5]) R. KAUFEL, Diss. Hannover (1936).

bereich von 25° bis 90° durchgeführt. Die Einzelheiten der Messungen sind am besten an Hand der in Fig. 1 in Kurvenform zusammengestellten Meßergebnisse zu erkennen.

Auf dem einen Diagramm (Fig. 1a) ist die OH^--Aktivität für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Gleichzeitig sind auf dem rechten Diagramm (Fig. 1b) die sich daraus ergebenden (OH^-), T-Kurven für verschiedene Konzentrationen gezeichnet.

Wie in (I) gezeigt werden konnte, ist die OH^--Aktivität durch die besonderen Verhältnisse der hydrolysierenden Substanz in weiten Grenzen eine alleinige Funktion der Fettsäureeinzel- und -doppelionen. Daraus kann die Konzentration dieser Fettsäureionen berechnet werden, was wegen der Unkenntnis der Aktivitätskoeffizienten der Lösung nur in sehr verdünnten Lösungen möglich ist.

Wenn also bei niederen Temperaturen (unterhalb T_m, siehe weiter unten) die OH^--Aktivität bei einer bestimmten Konzentration konstant wird (Fig. 1a), so bedeutet das, daß sich die Aktivität und damit die Konzentration der Fettsäureionen ebenfalls nicht mehr ändert. Der Grund liegt darin, daß bei den Konzentrationen der Kurvenknicke die Sättigungskonzentration des Na-Palmitats erreicht wird. Das wird durch die Abscheidung fester Substanz bei Überschreitung der fraglichen Konzentration bewiesen. Die Verschiebung der Kurvenknicke mit steigender Temperatur zu höheren Konzentrationen wird einfach durch die Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur verursacht. Fig. 2 zeigt eine völlige Übereinstimmung der Knickpunkte der (OH^-), c-Kurven mit der Löslichkeitskurve des Na-Palmitats.

Das Ansteigen der (OH^-), T-Kurve bis zur Temperatur T_m ist ohne weiteres durch Vergleich mit den (OH^-), c-Kurven verständlich.

Wird die Temperatur über den Wert T_m erhöht, tritt, wie auf Fig. 1b deutlich zu erkennen ist, plötzlich eine starke Richtungsänderung der (OH^-), T-Kurve auf. Diese Temperatur T_m hat eine ausgezeichnete Bedeutung, da die Löslichkeit der festen Substanz an dieser Stelle den Wert der „kritischen Konzentration“ erreicht und dadurch die Richtungsänderung hervorruft.

Die Knickpunkte der (OH^-), c-Kurven werden nun nicht mehr durch die Sättigung der Lösung bei dieser Konzentration verursacht, denn die Löslichkeitskurve steigt oberhalb T_m sehr steil an (vgl. Fig. 2 und 3). Sie entstehen vielmehr dadurch, daß die „Kritische

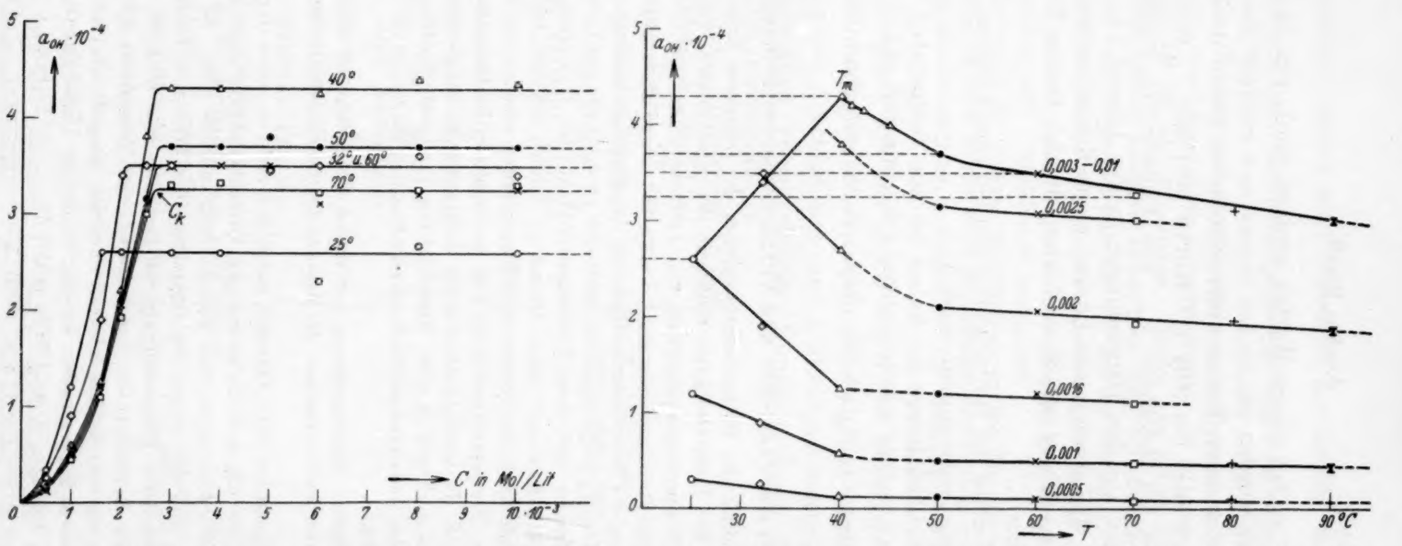


Fig. 1a. Abhängigkeit der *OH*-Aktivität von *Na*-Palmitat von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen.

Fig. 1b. Abhängigkeit der *OH*-Aktivität von *Na*-Palmitat von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen.

Konzentration“ c_k bei diesen Werten erreicht wird, was in (I) ausführlich erörtert worden ist.

Da c_k einen anderen Temperaturkoeffizienten haben muß als die Löslichkeit, muß auch die (OH^-), T-Kurve oberhalb T_m eine andere Richtung haben als unterhalb T_m. Die Einzelheiten ergeben sich wieder von selbst aus den Darstellungen in Fig. 1a und 1b.

Die (OH^-), T-Kurven einer Lösung einer Konzentration größer als c_k bestehen somit aus zwei Kurvenästen, die sich bei der Temperatur T_m schneiden[1]).

Aus dem Verlauf der Hydrolysekurven bei verschiedenen Temperaturen kann also entnommen werden:

1. die Löslichkeitskurve des Salzes bis zur Temperatur T_m,
2. die Abhängigkeit der Werte für c_k von der Temperatur,
3. die Temperatur T_m, als Schnittpunkt der erstgenannten beiden Kurven.

1a. Hydrolysemechanismus und Verzögerungserscheinungen.

Für die Kenntnis des Hydrolysemechanismus der fettsauren Salze sind die Hydrolysekurven der Konzentrationen unterhalb der Knickpunkte, vor allem in bezug auf ihre Temperaturabhängigkeit von Interesse. Die (OH^-), T-Kurven zeigen eine deutliche Richtungsänderung bei etwa 43°. Diese Änderung kann nur durch die Änderung des Temperaturkoeffizienten der Hydrolysekonstanten hervorgerufen werden. Die Hydrolysekonstante setzt sich nach (I) aus der Dissoziationskonstante des Wassers und dem Löslichkeitsprodukt des Hydrolyseproduktes zusammen. Da nach Ekwall[2]) sowie Dupré la Tour[3]) erwiesen ist, daß das sauere Salz der Seife sowie die Fettsäuren Umwandlungen erleiden, die beim Palmitat etwa in dem Temperaturgebiet der hier beobachteten Richtungsänderungen liegen, muß sich z. B. die Lösungswärme dieser Substanzen bei der gleichen Temperatur ändern. Das muß sich in einer Änderung des Temperaturkoeffizienten der Hydrolysekonstanten auswirken und dadurch eine Richtungsänderung der (OH^-), T-Kurven hervorrufen.

In unmittelbarem Zusammenhang mit diesen Erscheinungen stehen wahrscheinlich die außerordentlich starken, die Messung der (OH^-)-Aktivität bei niederen

[1]) Die Messungen der OH^--Aktivität lassen sich nicht so genau durchführen, daß in der Frage, ob die c_k-T-Kurve mit der Löslichkeitskurve einen scharfen Schnittpunkt besitzt oder nicht, eine Entscheidung möglich wäre. Es läßt sich jedoch feststellen, daß das wegen des Charakters der kritischen Konzentration theoretisch zu erwartende Temperaturintervall bestimmt sehr klein ist, genau so wie sich in unseren Maßstäben der Konzentration und Temperatur die kritische Konzentration als ein sehr kleines Intervall darstellt. Es soll daher im weiteren von einer Temperatur T_m gesprochen werden, bei der die Löslichkeit den Wert c_k erreicht. [2]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **80** (1937) 77. [3]) Dupré la Tour, Le polymorphisme des acides gras (Paris, 1936).

Temperaturen störenden Verzögerungserscheinungen der Gleichgewichtseinstellung. Nach dem Abkühlen einer warmen Seifenlösung auf 20° werden immer zu hohe Werte der OH^--Aktivität gefunden, die langsam absinken und bei dieser Temperatur erst nach etwa 4 bis 6 Tagen konstant werden. In kürzerer Zeit wird dies beim Abkühlen auf 32° und 40° erreicht. Erhitzt man jedoch eine im Gleichgewicht befindliche Lösung, so dauert es nur kurze Zeit, bis sich das neue Gleichgewicht eingestellt hat. Diese Vorgänge sind nur auf das Gleichgewicht der Lösung selbst zurückzuführen und sind nicht an irgendwelche Vorgänge an der Wasserstoffelektrode gebunden, denn es werden die gleichen Erscheinungen bei Messung mit der Antimon- oder Glaselektrode beobachtet.

Dies steht im völligen Widerspruch zu den Messungen von McBain und Martin[1]), die beim Messen einer abgekühlten Seifenlösung mit der „strömenden" Wasserstoffelektrode[2]) ein Ansteigen der OH^--Aktivität mit der Zeit feststellten.

2. Die Aufnahme der Löslichkeitskurve von *Na*-Palmitat.

Die Löslichkeitskurve von *Na*-Palmitat wurde durch Beobachtung der Abscheidungs- und Auflösungstemperaturen einer Reihe von Lösungen verschiedenster Konzentrationen festgelegt. Dazu wurde in zweckmäßiger Weise ein Thermostat verwendet, in welchem sich eine Reihe *T*-förmiger Gefäße befanden, die in schaukelnde Bewegung versetzt werden konnten.

Bei sehr langsamem Abkühlen und Erhitzen konnten die Abscheidungs- und Auflösungstemperaturen auf etwa 0·5° zur Deckung gebracht werden. Die Ab-

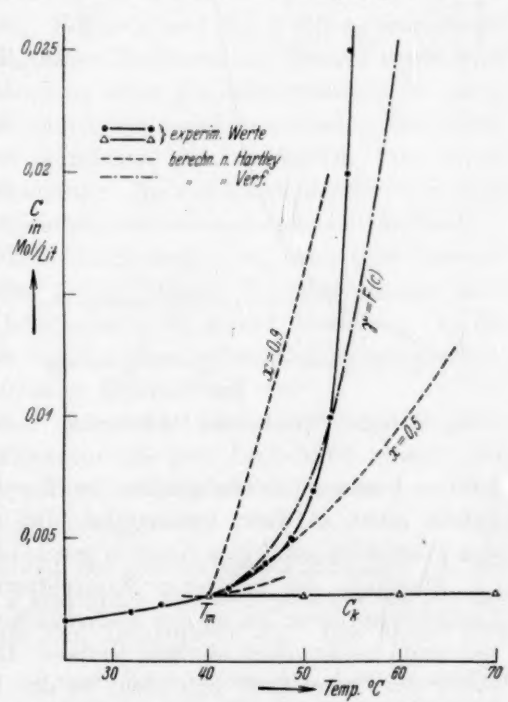


Fig. 2. Löslichkeitskurve von *Na*-Palmitat bei niederen Konzentrationen.

[1]) J. W. McBain und H. E. Martin, J. chem. Soc. London 105 (1914) 957.

[2]) Vgl. die Ausführungen in (I) über die Messung der OH^--Aktivität von Seifenlösungen mit der „strömenden" Wasserstoffelektrode.

kühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeit betrug dabei etwa 0·5° in der Stunde.

Das Ergebnis dieser Messungen zeigen Fig. 2 und 3. Die hier gefundene Kurve deckt sich in keiner Weise mit der von KAUFEL[1]) gefundenen Kurve. Sie zeigt jedoch große Ähnlichkeit mit den Löslichkeitskurven der alkylschwefelsauren Salze von MURRAY und HARTLEY[2]).

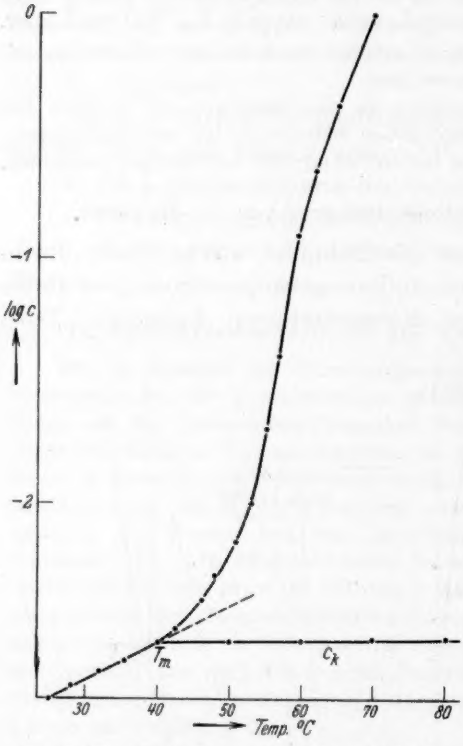


Fig. 3. Log c, T-Kurve von Na-Palmitat.

Die Kurven von KAUFEL sind allerdings keine wirklichen Löslichkeitskurven, sondern stellen die beim Abkühlen erhaltenen Abscheidungstemperaturen dar, wobei das Vorhandensein eines Gleichgewichtes nicht gewährleistet ist. WRIGHT und TARTAR[3]) fanden neuerdings bei den Alkylsulfonaten Löslichkeitskurven, die im wesentlichen der hier gefundenen Kurve, wie auch den erwähnten Kurven von MURRAY und HARTLEY gleichkommen. Der einzige Unterschied besteht darin, daß diese sehr genau aufgenommenen Kurven einen deutlichen Knick bei der kritischen Konzentration erkennen lassen. Die Meßpunkte der Kurve des Na-Palmitats liegen jedoch nicht so dicht beieinander, daß daraus mit Sicherheit auf das Vorhandensein eines Knickes geschlossen werden könnte.

Oberhalb der kritischen Konzentration zeigen die erhaltenen Löslichkeitskurven bis zu den höchsten Konzentrationen (1·5 Mol/Liter) einen vollkommen stetigen Verlauf. Der Schmelzpunkt der Fettsäure (62·8°) zeichnet sich nicht in der Kurve aus, was besonders

[1]) KAUFEL, loc. cit. [2]) MURRAY und HARTLEY, loc. cit. [3]) WRIGHT und TARTAR, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 539.

Fig. 3 erkennen läßt, in welcher die Abhängigkeit des Logarithmus der Löslichkeit von der Temperatur dargestellt ist. Darin zeigt sich, daß nach der Richtungsänderung oberhalb T_m in einem bestimmten Bereich mit großer Annäherung Proportionalität zwischen $\log c$ und der Temperatur besteht, während sich die Kurve bei sehr hohen Konzentrationen wieder etwas zur T-Achse neigt.

3. Diskussion der Ergebnisse.

Durch die Kombination der Löslichkeitskurve mit der Kurve der Knickpunkte der (OH^-), c-Kurve (Fig. 1a) kann folgendes leicht erkannt werden. Fig. 2 zeigt deutlich, daß bis zur Temperatur T_m keine Micellen in der Lösung vorhanden sind, da die Löslichkeit der Seife geringer als die kritische Konzentration ist. Bei der Temperatur T_m ändert sich die Zusammensetzung der Lösung durch die Bildung von Micellen, da die Löslichkeit bei dieser Temperatur den Wert c_k erreicht.

Oberhalb T_m gibt die c_k, T-Kurve (auf Fig. 2 mit c_k bezeichnet) die Menge der molekular zerteilten Substanz an. Daraus ergibt sich dann leicht die Zusammensetzung einer Na-Palmitatlösung in bezug auf die stöchiometrische Konzentration molekularzerteilter Fettsäureionen und aggregierter Fettsäureionen bzw. -moleküle. Das ist an Hand von Fig. 2 leicht zu erkennen. Bis zur Konzentration von etwa 0·1 mol. beträgt die Konzentration des molekulargelösten Anteils[1]) c_k und die Konzentration des kolloiden Anteils $c - c_k$, wenn c die Gesamtkonzentration bedeutet. Im Gebiet höherer Konzentrationen muß allerdings die Abweichungsfunktion $\varphi(c)$ gemäß Gleichung (1) berücksichtigt werden, jedoch beträgt diese Abweichung nach vorsichtiger Schätzung höchstens einige Prozent von c_k.

Die derart beschriebene molekulare Löslichkeit kann in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wie jede Löslichkeit idealerweise durch eine Formel der folgenden Art beschrieben werden:

$$\log l_m = -a/T + b. \tag{2}$$

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Löslichkeit ist, wie aus den Kurven der Fig. 2 ersichtlich ist, weit geringer als der der Gesamtlöslichkeit unterhalb der Temperatur T_m. Das ergibt sich

---

[1]) Dabei ist zu bedenken, daß nach (I) sich die hier mit „molekularzerteilter Substanz" bezeichneten Körper aus Fettsäureeinzel- und -doppelionen zusammensetzen, wobei die Doppelionen bei höheren, die Einzelionen bei sehr niedrigen Konzentrationen vorherrschen.

jedoch ohne weiteres aus der Tatsache, daß unterhalb T_m Moleküle mit festem Körper, oberhalb T_m Moleküle mit Micellen im Gleichgewicht stehen. Die Differenz der freien Energie, die der Konstante a in Gleichung (2) proportional ist, muß aber zwischen Molekülen und festem Körper größer sein, als die zwischen Molekülen und Micellen.

Die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur zugunsten der molekulargelösten Substanz ist demnach sehr geringfügig, wie die Kurve c_k auf Fig. 2 deutlich zeigt.

Von einem wirklich merkbaren Einfluß kann also kaum die Rede sein.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen der alkylschwefelsauren Salze von LOTTERMOSER und PÜSCHEL[1]) ist zu sehen, daß die kritische Konzentration dieser Substanzen eine ebenfalls nur geringe Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen.

Die Verschiebung des Gleichgewichtes scheint somit bei allen seifenartigen Substanzen in derselben Größenordnung zu liegen.

Was nun den außerordentlich steilen Anstieg der Gesamtlöslichkeit oberhalb der Temperatur T_m betrifft, so kann dieser nicht durch das Verhalten der festen Substanz verursacht worden sein. Diese entsteht durch Ausscheidung beim Abkühlen und muß daher nach THIESSEN und STAUFF[2]) in einer stabilen Form vorliegen, die bei diesen Temperaturen (etwa 40°) keine Umwandlungen mehr erleidet. Der Anstieg muß vielmehr auf dem bei T_m einsetzenden Einfluß des Gleichgewichtes zwischen molekularzerteilter und kolloider Substanz beruhen, was bereits in sehr eingehender Weise von MURRAY und HARTLEY[3]) dargelegt worden ist. Sie errechneten die anormale Löslichkeitskurve auf folgende Weise:

Für die Abhängigkeit der Löslichkeit eines in Ionen zerfallenen Elektrolyten von der Temperatur gilt analog Gleichung (2).

$$\log c_{\text{Kat.}} + \log c_{\text{An.}} = -A/T + B. \qquad (3)$$

$c_{\text{Kat.}}$ und $c_{\text{An.}}$, die Konzentrationen des Kations und des Anions, wurden nun durch Funktionen der Gesamtkonzentration c ersetzt, die sich aus dem MWG ergeben, wenn es auf das Gleichgewicht zwischen Einzelionen, Micellen und Gegenionen angewandt wird. Dies ergibt dann eine Gleichung ziemlich komplizierter Art, welche

---

[1]) A. LOTTERMOSER und F. PÜSCHEL, Kolloid-Z. **63** (1933) 175. [2]) P. A. THIESSEN und J. STAUFF, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 397. [3]) MURRAY und HARTLEY, loc. cit.

nach MURRAY und HARTLEY den Verlauf der Löslichkeitskurve qualitativ gut wiedergibt, obwohl willkürliche konstante Werte für die Größe der Micellen und die Anzahl der Gegenionen gewählt und die interionischen Wechselwirkungen nicht berücksichtigt wurden.

Da außer der Größe $c_{\text{Kat.}}$ in Gleichung (3) alles durch die Ergebnisse der Untersuchung bekannt ist, sollte die Löslichkeitskurve oberhalb T_m errechnet werden können, wenn $c_{\text{Kat.}}$ nach MURRAY und HARTLEY durch eine Funktion der Gesamtkonzentration ausgedrückt wird. Für $c_{\text{An.}}$ wird die Größe l_m in Gleichung (3) eingesetzt. Für $c_{\text{Kat.}}$ kann gesetzt werden

$$c - x\,(c - l_m),$$

worin c die Gesamtkonzentration, $c - l_m$ die stöchiometrische Konzentration der Micellen und x der Anteil der Gegenionen ist, der mit den Micellen assoziiert ist. Aus Gleichung (2) und (3) ergibt sich dann:

$$\log\,[c\,(l - x) + x l_m] = -A - a/T + B - b. \tag{4}$$

Hieraus kann c berechnet werden, wenn man die Werte für A, B der Löslichkeitskurve unterhalb T_m und a und b der c_k, T-Kurve entnimmt. Für konstante Werte für $x = 0{\cdot}5$, $0{\cdot}1$, $0{\cdot}05$ ergeben sich jedoch Kurven (vgl. Fig. 2), die in keiner Weise der Form der experimentell gefundenen Kurven entsprechen.

Das dürfte eine Beweis dafür sein, daß die Methode von MURRAY und HARTLEY, die für den Bruchteil der freien, wirksamen Gegenionen konstante, von der Konzentration unabhängige Werte verwendet, nicht einmal die Form der Löslichkeitskurve richtig wiederzugeben vermag.

Die starke Abhängigkeit des Bruchteiles der wirksamen Gegenionen — des Aktivitätskoeffizienten — von der Konzentration ergibt sich vor allem aus den Messungen der Gegenionenaktivitäten von alkylschwefelsauren Silbersalzen von LOTTERMOSER und PÜSCHEL[1]) oder von Alkylpyridinium-Halogeniden unter anderen von LOTTERMOSER und FROTSCHER[2]). Es ist anzunehmen, daß die Aktivitätskoeffizienten der Na-Ionen beim Na-Palmitat einen ähnlichen Verlauf nehmen, doch sind derartige Messungen noch nicht durchgeführt worden, so daß eine vollständige Berechnung der Löslichkeitskurve nicht vorgenommen werden kann. Zur Berechnung brauchte in Gleichung (3) nur für $c_{\text{Kat.}}$ das Produkt $c \cdot \gamma_{Na}$ eingesetzt zu werden, worin

---

[1]) LOTTERMOSER und PÜSCHEL, loc. cit. [2]) A. LOTTERMOSER und H. FROTSCHER, Kolloid-Beih. **45** (1937) **303**.

γ_{Na} den Aktivitätskoeffizienten der *Na*-Ionen darstellt. Führt man jedoch eine Berechnung unter Benutzung der γ_{Ag}-Werte von tetradecylschwefelsaurem Silber[1]) durch, das fast die gleiche kritische Konzentration wie das *Na*-Palmitat besitzt, so erhält man eine Kurve, die der Löslichkeitskurve des *Na*-Palmitats sehr ähnlich ist. Die Kurve, die in Fig. 2 mit „$\gamma = F(c)$“ bezeichnet ist, wurde auf diese Weise erhalten und ist der experimentell gefundenen Kurve äußerst ähnlich.

Umgekehrt könnten aus der Löslichkeitskurve und der Gleichung (3) beim *Na*-Palmitat die Aktivitätskoeffizienten der *Na*-Ionen für die entsprechenden Konzentrationen und Temperaturen erhalten werden. Für eine bestimmte Temperatur erhält man aus Gleichung (3)

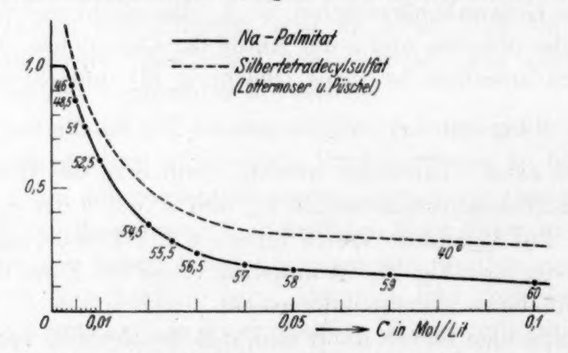


Fig. 4. Aktivitätskoeffizient der Gegenionen von *Na*-Palmitat, berechnet nach Gleichung (3) und der Löslichkeitskurve. (Die angeschriebenen Zahlen geben die Temperaturen an, für die der Aktivitätskoeffizient berechnet wurde.)

a_{Na} die Aktivität der *Na*-Ionen und aus der Löslichkeitskurve die entsprechende Gesamtkonzentration c. Der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{Na} = a_{Na}/c$ wird auf diese Weise als Funktion der Konzentration und Temperatur erhalten. Die Abhängigkeit von γ_{Na} von der Temperatur ist zunächst nicht bekannt, deshalb sind in Fig. 4 die berechneten γ-Werte als Funktion von c unter Hinzuschreiben der entsprechenden Temperaturen dargestellt. Die Aktivitätskoeffizienten zeigen aber allgemein keine sehr starke Temperaturabhängigkeit, daher wird sich die Kurve nicht sehr verändern, wenn man die γ-Werte alle auf eine Temperatur bezieht[2]). Jedenfalls zeigt sich auf diese Weise,

---

[1]) LOTTERMOSER und PÜSCHEL, loc. cit. [2]) Die Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten ändern sich in allen bekannten Fällen um höchstens 10% bei einer Konzentration von 0·1 mol. und einer Temperaturdifferenz von 80° bis 90°. Die Fehlergrenze der hier angegebenen Aktivitätskoeffizienten ist aber bereits größer

daß diese Kurve der $\gamma_{Ag} \cdot c$-Kurve des tetradecylschwefelsauren Silbers nach LOTTERMOSER und PÜSCHEL vollkommen symbat verläuft, was in der Fig. 4 deutlich zum Ausdruck kommt.

Diese Gegenüberstellung zeigt besser als der Vergleich der gefundenen mit der berechneten Löslichkeitskurve, daß die hier entwickelte Theorie der Löslichkeitskurve mit den auf gänzlich andere Weise festgestellten Eigenschaften der Seifenkolloide in vollständigem Einklang steht.

Insgesamt kann also der steile Anstieg der Löslichkeitskurve mit Sicherheit auf die Veränderung der Zusammensetzung der Lösung bei einer bestimmten Konzentration zurückgeführt werden. Dabei erweist es sich offensichtlich als zweckmäßig, die kritische Konzentration c_k und die Temperatur T_m zur Beschreibung der Vorgänge heranzuziehen. Das ist um so eher berechtigt, als WRIGHT und TARTAR[1]) bei einer sehr genau vermessenen Löslichkeitskurve von Alkylsulfonaten einen Knick bei der kritischen Konzentration feststellen konnten.

Bis zu T_m ist die Löslichkeitskurve normal; oberhalb T_m kann das Löslichkeitsgleichgewicht bei steigender Temperatur gemäß Gleichung (3) nur noch durch Vermehrung der Na-Ionen aufrecht erhalten werden, da die Menge der Fettsäureionen nicht größer als l_m werden kann (vgl. Fig. 2). Die Vermehrung der Na-Ionen ist aber oberhalb T_m nur durch die Bildung von Micellen möglich, welche bekanntlich einen Bruchteil ihrer Na-Ionen frei in die Lösung senden. Eine Neubildung von Micellen erfordert jedoch eine beträchtliche Erhöhung der stöchiometrischen Gesamtkonzentration, wodurch die große Steilheit des Anstieges der Löslichkeitskurve hervorgerufen wird.

Nach den Messungen von LOTTERMOSER und Mitarbeitern steigt der Aktivitätskoeffizient der Gegenionen bei höherer Konzentration wieder an. Bei der Löslichkeitskurve müßte sich dieser Anstieg in einer starken Richtungsänderung gegen die T-Achse bemerkbar machen. Auf Fig. 3 ist zwar deutlich eine schwache Änderung bei etwa 0·1 mol. zu beobachten, doch ist diese viel zu gering, als daß sie durch einen Anstieg des Aktivitätskoeffizienten hervorgerufen sein könnte. Es scheint also auch hier wie immer in diesem Konzentrationsgebiet eine abermalige Komplikation der Lösungsverhältnisse

als 10%, so daß die hier angegebene Kurve von einer isothermen Kurve nicht zu unterscheiden wäre.

[1]) WRIGHT und TARTAR, loc. cit.

aufzutreten[1]), die bislang noch nicht restlos gedeutet werden kann. Sicherlich stehen aber diese Erscheinungen mit dem Übergang zu den sich in vieler Hinsicht anders verhaltenden konzentrierten Seifenlösungen im Zusammenhang, zu deren Erklärung von McBain[2]) die Theorie der zwei Micellenarten und von Lawrence[3]) die Theorie der Sekundäraggregate aufgestellt worden ist.

Was nun das Krafftsche „Kristallisationsgesetz"[4]) anbelangt, so dürfte es wohl im wesentlichen auf die außerordentliche Steilheit der Löslichkeitskurve in der Nähe des Schmelzpunktes der Fettsäure zurückzuführen sein, worauf bereits Murray und Hartley[5]) hingewiesen haben. Die Beobachtungen Kraffts beruhen aber noch auf anderen Eigenschaften der Seifenlösungen, die mit der Zusammensetzung der Lösungen sowie mit der Kinetik der sich daraus bildenden festen Phasen zusammenhängen[6]). Darüber soll jedoch später an anderer Stelle näheres mitgeteilt werden.

4. Abhängigkeit von T_m von der Kohlenstoffatomzahl der fettsauren Salze.

Für die *Na*-Salze der Laurin-, Myristin- und Stearinsäure wurden durch Messung der OH^--Aktivität einer Micellen enthaltenden Lösung bei verschiedenen Temperaturen die Werte für T_m festgestellt. Es ergaben sich, außer beim Laurat, Knickpunkte der OH^-, T-Kurven. Die Neigungen der Kurven beim Stearat haben die gleichen Vorzeichen wie beim Palmitat, während sie beim Myristat umgekehrt sind. Das erklärt sich daraus, daß die Neigung der OH^-, T-Kurven einer Konzentration oberhalb c_k (vgl. Fig. 1a und 1b) durch das Zusammenwirken der Temperaturkoeffizienten der Hydrolysekonstanten, Löslichkeit und kritischer Konzentration bedingt werden. Beim Laurat konnte kein Knick mehr festgestellt werden, er muß wahrscheinlich bei niedrigeren Temperaturen als 20° C auftreten. Die Werte für T_m betragen für

Na-Stearat	51°,
Na-Palmitat	40°,
Na-Myristat	28·5°,
(*Na*-Laurat	$<$ 20°).

---

[1]) Diese Komplikation ist inzwischen durch das Auftreten einer zweiten Micellenart gedeutet worden. Vgl. dazu J. Stauff, Naturw. 27 (1939) 213.
[2]) J. W. McBain, loc. cit. [3]) A. S. C. Lawrence, loc. cit. [4]) Krafft und Wiglow, loc. cit. [5]) Murray und Hartley, loc. cit. [6]) Vgl. vorläufige Mitteilung von J. Stauff, loc. cit.

Eine derartige Abhängigkeit von T_m war von vornherein zu erwarten, da sich T_m mit großer Näherung als Schnittpunkt der Löslichkeitskurve mit der c_k, T-Kurve ergibt.

Die Löslichkeit l der Seife läßt sich nach dem in (I) angewandten Verfahren ebenso wie die kritische Konzentration darstellen in einer Gleichung von der Form

$$\log l = -\frac{n \cdot \varepsilon}{RT} + k_1. \qquad (5)$$

Darin bedeutet n die Kohlenstoffatomzahl, ε_1 ein Inkrement der hier mit einer Lösungswärme gleichzusetzenden Übergangsenergie und k_1 eine Konstante. Die Gleichung besagt, daß die Löslichkeit bei einer bestimmten Temperatur mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl abnimmt. Da für die kritische Konzentration nach (I) eine der Gleichung (5) identische Gleichung gilt, kann man durch Gleichsetzen der entsprechenden Gleichungen die Temperatur T_m errechnen, die dadurch definiert ist, daß bei ihr $l = c_k$ wird. Wenn ε_2 das Inkrement und k_2 die Konstante der Gleichung für die kritische Konzentration ist, erhält man für T_m

$$T_m = \frac{n(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{R(k_2 - k_1)}. \qquad (6)$$

Wie die obige Zusammenstellung zeigt, wird der Sinn der Gleichung (6) ungefähr erfüllt, was jedoch bei dem nicht als ideal anzusprechenden Zustand der Seifenlösungen befriedigend sein dürfte.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. P. A. Thiessen für die Unterstützung und Förderung der Arbeit, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten meinen besten Dank aussprechen.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut f. phys. Chemie u. Elektrochemie.

Bücherschau.

Max Volmer, Kinetik der Phasenbildung (die chemische Reaktion Band 4). 220 S., 61 Abb. Dresden: Theodor Steinkopff 1939. Preis 20.— RM.

Die üblichen Darstellungen der Phasenlehre beschränken sich in der Regel auf die Angabe der Gleichgewichte zwischen koexistierenden Phasen. Daneben wird wohl auch auf Beobachtungen über unterkühlte Flüssigkeiten oder überhitzte Dämpfe hingewiesen. Die Einsicht jedoch, daß die Thermodynamik über die Entstehung einer neuen Phase zunächst überhaupt keine Aussagen machen kann, beginnt sich erst neuerdings, im wesentlichen unter dem Einfluß der Arbeiten von M. Volmer, allgemein durchzusetzen. Eine geringe Menge einer neuen Phase, wie sie bei einer Neubildung stets auftreten muß, hat grundsätzlich andere thermodynamische Eigenschaften als die ausgedehnte Phase. Dieser Umstand kommt z. B. in der Oberflächenenergie zum Ausdruck oder auch in allgemeinerer Weise in der Tatsache, daß die freie Energie der neuen Phase nicht mehr der Anzahl n der in ihr enthaltenen Moleküle proportional ist. Bedeutet $G = F - pV$ die Massieusche Funktion der neuen Phase, so ist, wie bereits im Vorwort des Buches nachdrücklich hervorgehoben wird, für alle Fragen des Gleichgewichtes und der Kinetik allein das Gibbssche Potential $\mu = \partial G / \partial n$ maßgebend, während die Massieusche Funktion pro Molekül G/n nur dann für die wirklichen Vorgänge von Bedeutung ist, wenn sie mit μ identisch ist.

Das zentrale Problem für die Kinetik der Phasenbildung ist dasjenige der Entstehung von Keimen. Ihr Elementarprozeß ist der Phasenübergang einzelner Moleküle, welcher im ersten Hauptkapitel behandelt wird. Der Zusammenhang zwischen Kinetik und Thermodynamik des Phasenüberganges wird in diesem Abschnitt mit einer Klarheit und Sauberkeit behandelt, wie es bisher noch in keiner anderen Darstellung geschehen ist. Die schöne Einführung und Begründung des thermodynamischen Potentiales eines an einer bestimmten Stelle des Kristalles befindlichen Atoms gibt die Grundlage für die kinetischen Betrachtungen der nächsten Abschnitte. Diese enthalten zunächst die allgemeine Theorie der Überschreitung und Keimbildung, sodann die spezielle kinetische Behandlung der Bildung von Tröpfchen in Dämpfen, Bläschen in Flüssigkeiten, Kristallkeimen und der Keimbildung an Grenzflächen. Den Schluß bilden Abschnitte über die Art der neuen Phase (Stufenregel) sowie die Struktur der neuen Phase.

Die ganze Darstellung ist in sich einheitlich und geschlossen; keine Zeile ist kritiklos von anderen Autoren übernommen. Nur einem Forscher, der sich seit vielen Jahren um die restlose Klarstellung aller auf die Keimbildung bezüglichen kinetischen und thermodynamischen Gedankengänge ehrlich bemüht hat, konnte es vergönnt sein, eine so auch in jeder Einzelheit befriedigende Darstellung zu geben.

Das Buch ist nicht nur die erste zusammenfassende Behandlung dieses Gebietes. Es wird auf lange Zeit hinaus auch die beste und gründlichste bleiben, auf welche jeder zurückgreifen muß, der sich mit Problemen der Neuentstehung von Phasen beschäftigen will. *R. Becker.*

W. Prodinger, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. 2. umgearb. u. erweit. Aufl. „Die chemische Analyse", herausgegeben von Prof. Dr. W. Böttger, Hannover, Bd. XXXVII. Stuttgart: Ferdinand Enke 1939. 220 S. 4 Abb. im Text, 5 Tabellen. Geh. 17.— RM., Lwd. 18.80 RM.

Die erste Auflage des Buches ist seinerzeit in dieser Zeitschrift (**181** (1938) 246) eingehend gewürdigt worden. Der Umstand, daß sich binnen 2 Jahren bereits eine Neuauflage erforderlich macht, bezeugt, daß das Werk rasch Verbreitung und Verwendung gefunden und einem tatsächlichen Bedürfnis der analytischen Literatur entsprochen hat.

An den wesentlichen Zügen seines Buches hat der Verfasser bei der Neubearbeitung nicht geändert. Um schon eine kritische Zusammenstellung und abschließende Bewertung der einzelnen Fällungsmethoden mit organischen Reagenzien zu geben, wie sie die Kritik gewünscht hat, erscheint ihm das vorliegende Erfahrungsmaterial noch nicht ausreichend. Selbstverständlich werden, wie schon bei der Erstauflage, bereits erkannte Mängel und Vorzüge einzelner Verfahren, insbesondere auch Anwendungen in der technischen Analyse entsprechend verzeichnet. An Neuerungen und Ergänzungen sind die Reagenzien: Dimethylglyoxim (unter Ausschluß der genugsam bekannten und bereits klassisch gewordenen *Ni*-Bestimmung), Nitron, Phenylarsinsäure und Thioharnstoff aufgenommen worden. Seltener und vereinzelt gebrauchte organische Fällungsmittel finden sich am Schluß in einem Anhang zusammengestellt. Unberücksichtigt geblieben sind die Sulfatbestimmung nach der Benzidinmethode von W. J. Müller und F. Raschig, weil sie bereits in die meisten analytischen Lehrbücher eingegangen ist, und sämtliche Oxinmethoden, offenbar im Hinblick auf die von R. Berg verfaßte, in der gleichen Sammlung erschienene Monographie.

Die Neuauflage seines Buches hat der Verfasser seinem Lehrer Prof. Adolf Franke (Wien) aus Anlaß dessen 65. Geburtstages gewidmet. Es erübrigt sich fast, nochmals hervorzuheben, daß die Schrift auch in ihrer neuen Gestalt dem Analytiker wertvollste Dienste zu leisten verspricht. *Heinrich Menzel.*

H. Staudinger, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1939. 157 S. Kart. 6.90 RM.

Die dritte, von Dr. W. Kern mitbearbeitete Auflage des rühmlichst bekannten Buches unterscheidet sich auf den ersten Blick wenig von der vorangegangenen, ein aufmerksamer Vergleich belehrt aber bald eines besseren. Schon typographisch ist der Band jetzt bis in Einzelheiten durchgeformt; Sperrdruck wurde durch Kursivdruck ersetzt, die Tafeln im Text haben Rahmenlinien erhalten, beides kommt der Lesbarkeit zugute. Manche noch stehengebliebene umständliche oder ungenaue Wortfügung ist mit Sorgfalt verbessert; S. 38 „angewendet werden" für „in Anwendung kommen", S. 48: „Hochvakuum" für „absolutes Vakuum", S. 77: „mittlere" für „höhere" Fettsäuren usw. Druckfehler sind ausgemerzt.

Besonders fällt eine neue Siedegrenze (160° statt früher 140°) zwischen Leicht- und Schwerflüchtigem ins Auge. An der Gliederung wird dadurch grundsätzlich nichts geändert, wohl aber sind solche Substanzen, wie Acetylaceton, die Amyljodide, Brombenzol, Bromoform, Cumol, Cyclohexanol und Cyclohexanon, die meisten Hexylalkohole, Pinen, Propylbenzol, die Xylole, Orthoameisensäureester, Styrol, Trichlorhydrin, dadurch teils endgültig, teils neu in die Gruppe der

Leichtflüchtigen verwiesen. Diese erhält also ein erweitertes Volum und entlastet damit die doch viel größere der Schwerflüchtigen.

Sonst sind nur weniger einschneidende Umstellungen vorgenommen worden, die im Rahmen einer kurzen Besprechung nicht erörtert werden können. Erweitert wurde der Abschnitt über hochmolekulare Stoffe, deren Analyse jedoch nicht behandelt ist. Die Tabellen am Schluß blieben praktisch unverändert. Neue Reagentien und apparative Hilfsmittel sind vielfach berücksichtigt, die Zahl der Literaturhinweise ist angewachsen. Der Umfang hat aber nur um 13 Seiten zugenommen, was gar nicht hoch genug eingeschätzt werden kann.

Das deutsche chemische Schrifttum hat nicht viele gleich ursprüngliche und wirksame Leistungen aufzuweisen. So mag zum Schluß vermerkt werden, daß das Buch in fast alle Weltsprachen übertragen worden ist, womit es sich selbst am eindringlichsten empfiehlt.

An einer modernen organisch-chemischen Arbeitsstätte ist es nicht erst seit gestern unentbehrlich. Ein einziger Wunsch bleibt übrig: Der Verlag möchte dem Werk ein seiner würdiges, dauerhaftes Gewand geben. *C. Weygand.*

U. R. Evans, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Ins Deutsche übertragen und mit einigen Ergänzungen versehen von E. Pietsch. Berlin: Julius Springer 1939. XXXIII, 742 S. 94 Abb. im Text. Geh. 54.— RM., geb. 56.70 RM.

Bereits vor längerer Zeit hat U. R. Evans ein zusammenfassendes Buch über Korrosion der Metalle geschrieben, dessen letzte Auflage im Jahre 1926 erschien und das auch in deutscher Übersetzung vorliegt. Das jetzige Werk wird ausdrücklich nicht als Neuauflage des früheren Buches bezeichnet. Schon äußerlich ist es durch seinen Umfang weit über den Rahmen des früheren Buches hinausgewachsen.

U. R. Evans wendet sich mit diesem Buch an zwei getrennte Gruppen von Lesern, an Praktiker und an reine Wissenschaftler. Die Gesichtspunkte der Praxis bestimmen zu einem großen Teil den Aufbau. Eine Fülle von Einzelbeobachtungen ist aufgenommen worden, und zwar zum größten Teil mit dem Ziel einer rationellen Deutung im Sinne einer Zurückführung auf bekannte physikalische und chemische Erfahrungstatsachen allgemeinerer Art. Die Probleme im einzelnen mögen durch Anführung der Überschriften der Hauptabschnitte erläutert werden: I. Einfache Beispiele von Korrosion und Passivität; II. Dünne Filme; III. Oxydation bei hohen Temperaturen; IV. Atmosphärische Korrosion und Anlauffarben bei gewöhnlicher Temperatur; V. Korrosion durch unbewegte Flüssigkeiten; VI. Korrosion in bewegten Flüssigkeiten; VII. Wasserstoffentwicklung; VIII. Einfluß der Zusammensetzung der Flüssigkeit; IX. Einfluß der Hauptkomponenten der metallischen Phase; X. Einfluß der Begleitelemente der metallischen Phase; XI. Einfluß mechanischer Beanspruchungen; XII. Einfluß von Kontakten und Rissen; XIII. Schutz durch metallische Überzüge; XIV. Schutz durch Farben, Lacke und Emaille; XV. Korrosionsprüfmethoden.

Jedes Kapitel ist in folgender Weise unterteilt: A. Wissenschaftliche Grundlagen; B. Fragen der Praxis; C. Quantitative Behandlung. Zunächst ist jeweils eine qualitative Beschreibung der chemischen Umsetzungen notwendig. Hierzu gehört nicht nur eine genaue Kennzeichnung der Ausgangs- und Endstoffe, sondern gleicherweise auch eine eingehende Beschreibung der räumlichen Beziehungen

(Porosität und Haftfestigkeit von Deckschichten usw.). Hierzu tritt die Frage nach dem Reaktionsmechanismus mit folgenden Teilfragen: 1. Qualitative Angabe der aufeinanderfolgenden Einzelschritte (Elementarvorgänge); 2. Kennzeichnung der wesentlich zeitbestimmenden Einzelschritte. Dadurch wird zugleich auch die Formulierung quantitativer Zeitgesetze vorbereitet, die in besonderen Abschnitten behandelt werden. Bildmäßige Vorstellungen und qualitative Beobachtungen stehen jedoch im Vordergrund. Diese Art der Darstellung entspricht vor allem den Bedürfnissen des Praktikers, da die notwendigen Voraussetzungen für mathematisch formulierbare Zeitgesetze usw. nur mit besonderen Vorsichtsmaßnahmen unter den Bedingungen eines Laboratoriumsversuches verwirklicht werden können. Die qualitative Art der Beweisführung ist aber auch zugleich vom Standpunkt der reinen Wissenschaft sehr vorteilhaft, wie z. B. die Darstellung der Lokalelementwirkungen zeigt; jede quantitative Beweisführung ist hier mit speziellen Annahmen über Stromdichte-Potentialbeziehungen für Kathoden- und Anodenvorgang usw. belastet, die für die qualitative Existenz der Lokalelementströme unwesentlich sind.

Das vorliegende Werk baut zum großen Teil auf Erfahrungen des von U. R. Evans geleiteten Laboratoriums in Cambridge auf. Der besondere Wert und Reiz dieses Buches liegt somit in der Originalität der Darstellung und der persönlichen Stellungnahme zu den verschiedenen Erscheinungen. Neben den Beobachtungen des eigenen Laboratoriums werden Beobachtungen von anderen Autoren in großer Zahl zitiert; das Autorenverzeichnis enthält etwa 1700 Namen. Vollständigkeit in den Literaturangaben oder systematische Darstellung der historischen Entwicklung wird jedoch nicht angestrebt.

Leser der verschiedensten Kreise werden U. R. Evans als Verfasser und ebenso E. Pietsch als Übersetzer für die vorliegende Leistung äußerst dankbar sein. Sowohl für die weitere wissenschaftliche Forschung als auch für Anwendungen der Praxis erscheint das vorliegende Werk als besonders wertvolles Rüstzeug.

C. Wagner.

E. H. Riesenfeld, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. neubearb. Aufl. Wien: Franz Deuticke 1939. 706 S. 90 Abb. im Text. Brosch. 14.— RM., geb. 16.— RM.

Die vorliegende zweite Auflage des Riesenfeldschen Lehrbuches bringt unter Beibehaltung des äußeren Umfanges sowie der Stoffanordnung der Erstauflage den Inhalt weitgehend auf den neuesten Stand der Forschung, besonders in den Abschnitten über Atomchemie, Isotopie, Valenz, Radioaktivität. In einem neu aufgenommenen Abschnitt werden Isotopie und Isomerie bei Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser entsprechend ihrer heutigen Bedeutung für die Chemie besonders behandelt; gegenüber der Erstauflage wird auch das biochemische Verhalten der Elemente stärker betont. Die eingestreuten theoretischen Kapitel vermitteln dem Anfänger in faßlicher Form tieferes Verständnis der chemischen Tatsachen, wobei auch neueste Forschungszweige (Magnetochemie, Isotopenlehre) Erwähnung finden. Hervorgehoben zu werden verdienen ferner zahlreiche nützliche Tabellen, besonders die über künstlich hergestellte Isotope, Isotopenzusammensetzung des Wassers, Schutzkolloide, Brennstoffheizwerte, Sprengstoffkennzahlen.

Neben diesen Vorzügen seien einige Mängel nicht verschwiegen. So wäre, ihrer steigenden Bedeutung angemessen, eine weit größere Berücksichtigung metallorganischer Verbindungen erwünscht, ferner, besonders im Interesse des Anfängers,

die Beseitigung einiger Widersprüche (S. 127 steht Salpetersäure unter schwachen Oxydationsmitteln, S. 247 wird sie als außerordentlich starkes Oxydationsmittel bezeichnet) und Unklarheiten im Ausdruck (S. 128 „man verbrennt Chlor zu Salzsäure"; S. 178 „Schwefelwasserstoff brennt an Luft").

Im ganzen gesehen ist das RIESENFELDsche Lehrbuch auch in seiner zweiten Auflage als Grundlage für das anorganisch-chemische Studium durchaus zu empfehlen. *G. Bähr.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 68: Platin, Teil B. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 72 S. 6 Abb. im Text. Geh. 11.— RM.

Mit dieser Lieferung beginnt die Sammlung der physikalischen Konstanten des *Pt*, wohl eines der beststudierten Metalle. Um so angenehmer fällt die Kürze der Darstellung auf, indem sämtliche überholten älteren Daten einfach weggelassen sind. Der „Kurswert" des *Pt*-Schmelzpunktes z. B. spiegelte während der letzten 30 Jahre die Entwicklung der Hochtemperaturmeßtechnik wieder, bis diese Temperatur jetzt ein internationaler Fixpunkt geworden ist. Mit vollem Recht sind daher nur die Zahlen seit 31 wiedergegeben worden. Hoffentlich wird dasselbe Prinzip bei den noch ausstehenden elektrischen Eigenschaften auch befolgt.

v. Wartenberg.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 27: Magnesium, Teil B. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 126 S. 15 Abb. im Text. Geh. 25.— RM.

Diese Lieferung beschließt die Darstellung der Magnesiumverbindungen und schildert auf 45 Seiten die Technologie derselben, d. h. des Magnesites, Carbonates, Chlorides und Sulfates. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 35: Aluminium, Teil A. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 223 S. 95 Abb. im Text. Geh. 37.— RM.

Es werden die Legierungen des *Al* mit *Mn*, *Ni*, *Co*, *Ag*, *Au* und *Pt*-Metallen samt den dazugehörigen ternären und quaternären Legierungen behandelt mit ausgiebigster Verwendung von Diagrammen. Mit besonderer Sorgfalt sind nicht nur die mechanischen usw. Eigenschaften behandelt, sondern auch die Korrosionsverhältnisse beachtet. *v. Wartenberg.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.